

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-187638

(P2003-187638A)

(43) 公開日 平成15年7月4日 (2003.7.4)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-------------|
| H 0 1 B 1/22 | | H 0 1 B 1/22 | A 5 E 0 0 1 |
| 13/00 | | 13/00 | Z 5 G 3 0 1 |
| | 5 0 3 | | 5 0 3 C |
| H 0 1 G 4/12 | 3 6 1 | H 0 1 G 4/12 | 3 6 1 |

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-387545(P2001-387545)

(22) 出願日 平成13年12月20日 (2001. 12. 20)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 榎谷 孝行

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 渡辺 伸也

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(74) 代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭

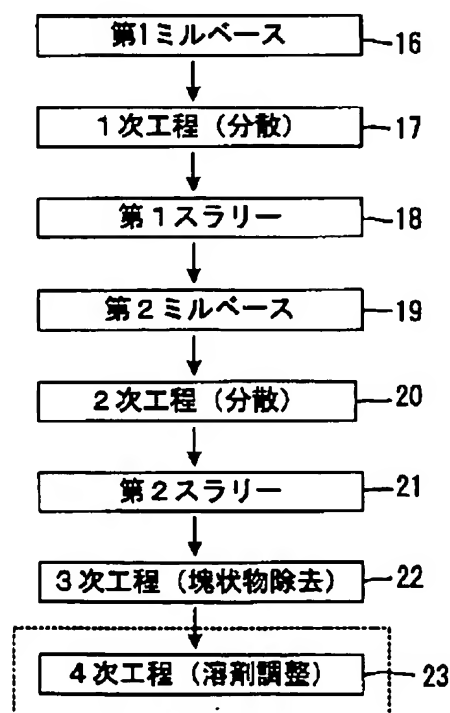
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラビア印刷用導電性ペーストおよびその製造方法、ならびに積層セラミック電子部品

(57) 【要約】

【課題】 導電性ペーストをグラビア印刷に適したものとするため、粘度を下げると、金属粉末の沈降が生じ、粘度を上げると、高速での安定した連続印刷性が得られず、また、平滑性に劣る印刷塗膜しか得られない。

【解決手段】 金属粉末を含む固形成分と分散剤と溶剤成分とを混合・分散処理17して、第1スラリー18を得、第1スラリー18にエトキシ基含有率49.6%以上のエチルセルロース樹脂成分と溶剤成分とを混合し、分散処理20して、第2スラリー21を得、第2スラリー21から1.0 μ m以上の塊状物を除去22して、導電性ペーストを得る。導電性ペーストは、ずり速度0.1 (s⁻¹)での粘度 $\eta_{0.1}$ が1 Pa \cdot s以上であり、ずり速度0.02 (s⁻¹)での粘度 $\eta_{0.02}$ が、 $\eta_{0.1} \times 1.2 \leq \eta_{0.02} \leq \eta_{0.1} \times 3$ の範囲にあるチキソトロピー流体である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のセラミック層および前記セラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える積層セラミック電子部品における前記内部導体膜をグラビア印刷によって形成するために用いられる導電性ペーストであって、

金属粉末を含む30～70重量%の固形成分と、1～10重量%のエトキシ基含有率が49.6%以上のエチルセルロース樹脂成分と、0.05～5重量%の分散剤と、残部としての溶剤成分とを含み、

ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ での粘度 $\eta_{0.1}$ が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、かつずり速度 $0.02 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ での粘度 $\eta_{0.02}$ が下式で表わされる条件を満たす、チキソトロピー流体である、導電性ペースト。 $\eta_{0.1} \times 1.2 \leq \eta_{0.02} \leq \eta_{0.1} \times 3$

【請求項2】 前記固形成分は、セラミック粉末を含む、請求項1に記載の導電性ペースト。

【請求項3】 前記金属粉末は、卑金属を含む粉末である、請求項1または2に記載の導電性ペースト。

【請求項4】 前記卑金属は、ニッケルを含む、請求項3に記載の導電性ペースト。

【請求項5】 前記金属粉末の平均一次粒径は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である、請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項6】 前記エチルセルロース樹脂成分は、重量平均分子量が5000以上である、請求項1ないし5のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項7】 前記分散剤は、脂肪酸を含む、請求項1ないし6のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項8】 前記脂肪酸は、ステアリン酸もしくはオレイン酸またはこれらいずれかの金属塩である、請求項7に記載の導電性ペースト。

【請求項9】 前記分散剤は、アニオン性分散剤を含む、請求項1ないし6のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項10】 前記アニオン性分散剤は、重合反応体であり、その重量平均分子量が4500以上である、請求項9に記載の導電性ペースト。

【請求項11】 前記アニオン性分散剤は、カルボン酸、スルホン酸もしくはリン酸またはこれらいずれかの中和塩を有するモノマーを含む、請求項9または10に記載の導電性ペースト。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載の導電性ペーストの製造方法であって、

前記固形成分と前記分散剤と前記溶剤成分とを含む第1ミルベースを混合および分散処理することによって、第1スラリーを得る、1次工程と、

前記第1スラリーに前記樹脂成分と前記溶剤成分とを混合した第2ミルベースを分散処理することによって、第2スラリーを得る、2次工程と、

前記第2スラリーから $1.0 \mu\text{m}$ 以上の塊状物を除去する、3次工程とを備える、導電性ペーストの製造方法。

【請求項13】 前記3次工程の後、前記溶剤成分の一部を除去することによって、導電性ペースト中の溶剤比率を調整する、4次工程をさらに備える、請求項12に記載の導電性ペーストの製造方法。

【請求項14】 前記4次工程は、加熱および減圧の少なくとも一方を適用して前記溶剤成分の一部を蒸発除去する工程を含む、請求項13に記載の導電性ペーストの製造方法。

【請求項15】 前記3次工程において前記塊状物を除去する前の前記第2スラリーの粘度は、 $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下に調整されている、請求項12または13に記載の導電性ペーストの製造方法。

【請求項16】 前記3次工程は、目開きが前記金属粉末の平均一次粒径の2倍以上かつ $20 \mu\text{m}$ 以下であるフィルタを用いて前記塊状物を除去する工程を含む、請求項12ないし15のいずれかに記載の導電性ペーストの製造方法。

【請求項17】 前記3次工程は、圧力 1.5 kg/cm^2 未満の加圧処理により前記塊状物を除去する工程を含む、請求項12ないし16のいずれかに記載の導電性ペーストの製造方法。

【請求項18】 前記3次工程において、2段以上の多段処理が適用される、請求項12ないし17のいずれかに記載の導電性ペーストの製造方法。

【請求項19】 前記3次工程において、デブスタップまたはサーフェスタップのフィルタが用いられる、請求項12ないし18のいずれかに記載の導電性ペーストの製造方法。

【請求項20】 複数のセラミック層および前記セラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える、積層セラミック電子部品であって、前記内部導体膜は、請求項1ないし11のいずれかに記載の導電性ペーストを焼成して得られた焼結体からなる、積層セラミック電子部品。

【請求項21】 前記内部導体膜は、前記セラミック層を介して静電容量が得られるように配置され、さらに、前記複数のセラミック層をもって構成される積層体の外表面上に形成され、かつ前記静電容量を取り出すため前記内部導体膜の特定のものに電気的に接続される外部電極を備え、それによって、積層セラミックコンデンサを構成する、請求項20に記載の積層セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、グラビア印刷に適した導電性ペーストおよびその製造方法、ならびにこの導電性ペーストを内部導体膜の形成のために用いて構成された積層セラミック電子部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話機に代表されるように、各種電子機器の小型化が進み、たとえば積層セラミックコンデンサでは、より一層の薄層化および大容量化が求められている。積層セラミックコンデンサの薄層化を実現するためには、積層セラミックコンデンサを製造するために用いられるセラミックグリーンシートの厚みのみならず、静電容量を得るための内部電極となる内部導体膜についても同様の薄層化が必要である。同様のことが、積層セラミックコンデンサ以外の積層セラミック電子部品についても言える。

【0003】内部導体膜を形成するため、通常、導電性ペーストを用いた印刷が適用されるが、内部導体膜を薄層化するには、平滑性が良好で、かつ薄く均質な印刷塗膜を効率良く形成できることが望まれ、そのため、内部導体膜の形成に用いられる導電性ペーストに含まれる金属粉末の微粉化が進んでいる。

【0004】また、低コスト化のため、導電性ペーストに含まれる金属粉末として、ニッケルや銅などの単金属からなる粉末を用いるようになってきている。

【0005】従来、導電性ペーストによる内部導体膜の形成方法として、一般に、スクリーン印刷が用いられている。しかしながら、スクリーン印刷によれば、タクト時間が長く、生産性が低いため、印刷工程の高効率化が望まれている。

【0006】そのため、高速で効率良く内部導体膜を形成する方法として、特開平8-316090号公報、特開平10-199331号公報および特開平10-335167号公報において提案されているグラビア印刷や、特開平9-237737号公報および特開2000-76930号公報で提案されている凹版オフセット印刷がある。

【0007】上述のグラビア印刷において用いられる導電性ペーストは、スクリーン印刷において用いられる導電性ペーストとは異なり、グラビア印刷適性を満足させるためにチキソトロピー性の発生を極力抑え、かつ粘度を $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下というように低粘度化されている。

【0008】他方、凹版オフセット印刷では、凹版から転写体への良好な転写を実現できるようにするため、そこに用いられる導電性ペーストには、粘度が $80\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上というような非常に高い領域でチキソトロピー性を持たせているのが特徴である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】積層セラミック電子部品において、グラビア印刷により内部電極を形成する場合、導電性ペーストに対して、高速印刷での印刷適性および分散安定性を有していることが要求される。

【0010】グラビア印刷では、版内の印刷パターン部分に充填されたペーストが被印刷体上へ直接転写される。それゆえ、スクリーン印刷用ペーストや前述した凹

版オフセット印刷用ペーストのように、粘度の高いペーストでは、十分な転写性が得られない。つまり、印刷時にはペーストが十分に流動する必要がある、その流体特性が、転写性を含めた印刷適性を左右する重要な因子となる。

【0011】他方、一般的な出版または包装用途でのグラビア印刷インキとは異なり、導電性ペーストでは、導電成分となる金属粉末が含有され、また、その含有比率も高い。そのため、グラビア印刷に適するように粘度が低くされた導電性ペーストでは、特に非流動時において、金属粉末が沈降するという問題がある。

【0012】この問題を解決するには、導電性ペーストの非流動時（ずり速度が低い領域）において、導電性ペーストの粘性をある程度以上に保持する必要がある。その反面、グラビア印刷時のような導電性ペーストの流動時（ずり速度が高い領域）においては、印刷適性を満足させるために十分な粘度低下が生じるようにしなければならない。

【0013】すなわち、上述のような相反する要望を満たすようにするために、導電性ペーストは、ずり速度による粘度変化が大きいチキソトロピー流体でなければならない。

【0014】また、積層セラミック電子部品に対する薄層化の要求に伴い、前述したように、内部導体膜についても同様の薄層化が求められ、そのため、導電性ペーストに含まれる金属粉末の微粉化が進んでいる。

【0015】通常、グラビア印刷により形成された内部導体膜となる印刷塗膜の表面には、若干ながらも、グラビア版の印刷パターン部分の痕跡としての凹凸が残る。この印刷塗膜の表面での凹凸は、セラミックグリーンシートが薄くなるにつれて、製品の電気的特性や信頼性に悪影響をより及ぼす。たとえば、積層数が300層を超える積層セラミックコンデンサにおいては、若干の凹凸が蓄積されることにより、生の状態にある積層体の内部に比較的大きな歪みが生じる。その結果、この歪みが内部応力となり、焼結後の積層体において、層間剥離やクラック等の構造欠陥が発生することがある。

【0016】印刷塗膜の平滑性を上げるためには、導電性ペーストのレベリング性を向上させる必要がある。レベリング性を向上させるためには、導電性ペーストの流体特性としての低ずり速度域での粘度上昇を抑制しなければならない。

【0017】しかしながら、たとえば平均一次粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下というような金属微粉末を用いて分散性に優れた導電性ペーストを作製した場合、低ずり速度域で構造粘性を有するため、低ずり速度域での粘度が上昇する傾向にある。それゆえ、内部導体膜の薄層化と印刷塗膜の平滑化を併せて実現することは困難である。

【0018】そこで、この発明の目的は、金属粉末の沈降防止とグラビア印刷適性との双方を満足し、また、金

属微粉末を含む場合であっても、薄層化に対応できる平滑な印刷塗膜が得られる、グラビア印刷用導電性ペーストを提供しようとするものである。

【0019】この発明の他の目的は、金属粉末のような固形成分粉末を優れた分散性をもって分散させた状態で上述のような導電性ペーストを製造することができる、グラビア印刷用導電性ペーストの製造方法を提供しようとするものである。

【0020】この発明のさらに他の目的は、上述した導電性ペーストを内部導体膜の形成のために用いて構成された積層セラミック電子部品を提供しようとするものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】この発明は、複数のセラミック層およびセラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える積層セラミック電子部品における内部導体膜をグラビア印刷によって形成するために用いられる導電性ペーストに、まず、向けられる。

【0022】この発明に係る導電性ペーストは、前述した技術的課題を解決するため、金属粉末を含む30~70重量%の固形成分と、1~10重量%のエトキシ基含有率が49.6%以上のエチルセルロース樹脂成分と、0.05~5重量%の分散剤と、残部としての溶剤成分とを含み、ずり速度0.1 (s⁻¹)での粘度 $\eta_{0.1}$ が1 Pa·s以上であり、かつ、ずり速度0.02 (s⁻¹)での粘度 $\eta_{0.02}$ が下式で表わされる条件を満たす、キソトロピー流体であることを特徴としている。

【0023】 $\eta_{0.1} \times 1.2 \leq \eta_{0.02} \leq \eta_{0.1} \times 3$
上述した固形成分は、セラミック粉末を含んでいてもよい。

【0024】また、金属粉末は、単金属を含む粉末、より特定的には、ニッケルを含む粉末であることが好ましい。

【0025】また、金属粉末は、その平均一次粒径が0.5 μm以下であることが好ましい。

【0026】また、エチルセルロース樹脂成分は、重量平均分子量が5000以上であることが好ましい。

【0027】また、分散剤は、脂肪酸、より特定的には、ステアリン酸もしくはオレイン酸またはこれらいずれかの金属塩を含むものであることが好ましい。

【0028】これに代えて、分散剤は、アニオン性分散剤を含んでいてもよい。この場合、アニオン性分散剤は、重合反応体であり、その重量平均分子量が4500以上であることが好ましい。アニオン性分散剤としては、カルボン酸、スルホン酸もしくはリン酸またはこれらいずれかの中和塩を有するモノマーを含むものが好適に用いられる。

【0029】この発明は、また、上述のような導電性ペーストを製造する方法にも向けられる。

【0030】この発明に係る導電性ペーストの製造方法

は、前述した技術的課題を解決するため、固形成分と分散剤と溶剤成分とを含む第1ミルペースを混合および分散処理することによって、第1スラリーを得る、1次工程と、第1スラリーに樹脂成分と溶剤成分とを混合した第2ミルペースを分散処理することによって、第2スラリーを得る、2次工程と、第2スラリーから1.0 μm以上の塊状物を除去する、3次工程とを備えることを特徴としている。

【0031】上述した3次工程の後、溶剤成分の一部を除去することによって、導電性ペースト中の溶剤比率を調整する、4次工程をさらに備えていてもよい。

【0032】また、4次工程は、好ましくは、加熱および減圧の少なくとも一方を適用して溶剤成分の一部を蒸発除去する工程を含む。

【0033】また、3次工程において塊状物を除去する前の第2スラリーの粘度は、0.5 Pa·s以下に調整されていることが好ましい。

【0034】また、3次工程は、目開きが金属粉末の平均一次粒径の2倍以上かつ20 μm以下であるフィルタを用いて塊状物を除去する工程を含むことが好ましい。

【0035】また、3次工程は、圧力1.5 kg/cm²未満の加圧濾過により塊状物を除去する工程を含むことが好ましい。

【0036】また、3次工程において、好ましくは、2段以上の多段濾過が適用される。

【0037】なお、3次工程において、フィルタが用いられるとき、このフィルタは、デブスタイプであっても、サーフェスタイプであってもよい。

【0038】この発明は、さらに、複数のセラミック層およびセラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える、積層セラミック電子部品にも向けられる。この発明に係る積層セラミック電子部品は、上述の内部導体膜が、前述したような、この発明に係る導電性ペーストを焼成して得られた焼結体からなることを特徴としている。

【0039】この積層セラミック電子部品は、好ましくは、積層セラミックコンデンサに適用される。この場合、内部導体膜は、セラミック層を介して静電容量が得られるように配置され、さらに、積層セラミック電子部品は、複数のセラミック層をもって構成される積層体の外表面上に形成され、かつ静電容量を取り出すため内部導体膜の特定のものに電氣的に接続される外部電極を備えている。

【0040】

【発明の実施の形態】図1は、この発明に係るグラビア印刷用導電性ペーストを用いて構成される積層セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【0041】積層セラミックコンデンサ1は、積層体2を備えている。積層体2は、積層される複数の誘電体セ

ラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3の間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部導体膜4および5とを備えている。

【0042】内部導体膜4および5は、積層体2の外表面にまで到達するように形成されるが、積層体2の一方の端面6にまで引き出される内部導体膜4と他方の端面7にまで引き出される内部導体膜5とが、積層体2の内部において、誘電体セラミック層3を介して静電容量が得られるように交互に配置されている。

【0043】上述の静電容量を取り出すため、積層体2の外表面上であって、端面6および7上には、内部導体膜4および5の特定のものに電気的に接続されるように、外部電極8および9がそれぞれ形成されている。また、外部電極8および9上には、ニッケル、銅などからなる第1のめっき層10および11がそれぞれ形成され、さらにその上には、半田、錫などからなる第2のめっき層12および13がそれぞれ形成されている。

【0044】このような積層セラミックコンデンサ1において、内部導体膜4および5は、以下に詳細に説明するような導電性ペーストを、誘電体セラミック層3となるべきセラミックグリーンシート上にグラビア印刷によって付与し、これを焼成して得られた焼結体から構成される。

【0045】導電性ペーストは、金属粉末を含む30～70重量%の固形成分と、1～10重量%のエトキシ基含有率が49.6%以上のエチルセルロース樹脂成分と、0.05～5重量%の分散剤と、残部としての溶剤成分とを含むことを特徴とするとともに、ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ での粘度 $\eta_{0.1}$ が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、かつ、ずり速度 $0.02 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ での粘度 $\eta_{0.02}$ が、 $\eta_{0.1} \times 1.2 \leq \eta_{0.02} \leq \eta_{0.1} \times 3$ の式で表わされる条件を満たす、チキソトロピー流体であることを特徴としている。

【0046】なお、導電性ペーストの粘度は、測定温度 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ において、測定方式がずり速度制御方式による回転式粘度測定機によって測定した粘度を示している。この測定装置を用いることにより、任意のずり速度での粘度を測定できる。

【0047】このような導電性ペーストを用いて、図1に示した積層セラミックコンデンサ1における内部導体膜4および5のような積層セラミック電子部品に備える内部導体膜をグラビア印刷により形成することにより、良好な生産効率をもって、積層セラミックコンデンサ1のような積層セラミック電子部品を製造することができる。

【0048】前述したように、導電性ペーストの、ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ というような低いずり速度域での粘度 $\eta_{0.1}$ を $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上とすることによって、金属粉末のような固形成分粉末の沈降を防止することができる。また、この導電性ペーストは、チキソトロピー流体

であるため、グラビア印刷時の高いずり速度域では、十分な粘度低下が起こり、良好な印刷適性を得ることができる。

【0049】また、樹脂成分として、エトキシ基含有率が49.6%以上のエチルセルロースを用いることによって、ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 以下のずり速度範囲での粘度上昇を抑制することができ、薄層化かつ多層化に対応可能な表面が平滑な印刷塗膜を得ることができる。

【0050】以下に、この発明に係る導電性ペーストによって得られる上述の作用についてより詳細に説明する。

【0051】ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ というような低いずり速度において、導電性ペーストの粘度が低い場合、比重の大きい金属粉末が沈降するため、導電性ペーストは分相する。また、金属粉末として、磁性をもつニッケル粉末を用いると、その平均一次粒径が小さくなればなるほど、ニッケル粉末間の相互作用が強まり、凝集しやすくなる。その結果、凝集した粉末がフロック体を形成して沈降するため、導電性ペーストの分散性が損なわれる。

【0052】したがって、金属粉末として、微粉末、特に凝集しやすいニッケル微粉末を含む導電性ペーストにおいては、金属粉末間の相互作用を弱め、凝集を防止する必要がある。また、同時に、比重差による金属粉末の沈降を防止するためには、導電性ペーストに対して、ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ で $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上の粘度が求められる。

【0053】導電成分である金属粉末間の相互作用を弱め、分散性を向上させるためには、樹脂成分や分散剤等の有機物成分を金属粉末に対して均質に吸着させることが有効である。この均質な吸着は、後述する導電性ペーストの製造方法によって有利に達成することができる。有機物成分の均質な吸着により、金属粉末の各々は、その表面が有機物による吸着層で覆われた状態となって導電性ペースト中に存在する。それゆえ、個々の金属粉末は、吸着層を介して隣接するため、金属粉末間の相互作用による凝集が生じにくく、また、フロック体も形成されにくい。

【0054】また、上述のような均質な吸着層を形成することにより、この発明に係る導電性ペーストは、ずり速度による粘度変化の大きいチキソトロピー流体としての特性を示す。均質な吸着層に覆われた金属粉末は、低ずり速度域では、吸着層を形成している有機物成分の化学的な相互作用により、吸着層を介した擬似的なネットワーク構造体を形成する。それによって、金属粉末の流動が抑制されるため、導電性ペーストの粘度は、低ずり速度域で大きく上昇する。したがって、吸着層を介した擬似的なネットワーク構造体の形成とそれに伴う粘度上昇により、導電性ペーストが流動しない低ずり速度域で $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上の粘度を保持でき、金属粉末の沈降を防

止することができる。

【0055】他方、上述のように低ずり速度域で形成されたネットワーク構造体は、グラビア印刷時のように高いずり速度が加わる領域では破壊される。ネットワーク構造体は、たとえば吸着層を形成している有機物成分の官能基間での水素結合のような擬似的な結合で構成されているものであるため、ある一定以上の応力が加わると、この結合は簡単に切断される。このように、ネットワーク構造体が破壊されると、吸着層に覆われた金属粉末は、その一次粒子に近い状態で自由に流動することができる。したがって、高ずり速度域では、導電性ペーストの粘度低下が大幅に生じるため、良好な印刷適性が得られ、版詰まりによる転写不良やかすれ等の不具合が発生しない。

【0056】さらに、薄層化かつ多層化に対応するためには、印刷塗膜に対して、積層体における内部歪みが発生しない程度の表面の平滑性が要求される。前述したように、一般に、グラビア印刷で形成した印刷塗膜の表面には、グラビア版の印刷パターン部分の痕跡が若干ながらも存在する。この痕跡は、導電性ペーストの粘度が高いほど、より顕著に現れる傾向にある。たとえば、積層セラミックコンデンサにおいては、この痕跡が製品特性のすべてを左右する致命的な欠陥とは必ずしもならないが、薄層化かつ多層化が進む積層セラミック電子部品にとっては、積層体の内部歪みを増加させる原因となり、歩留まりや製品の信頼性に大きく影響する。

【0057】したがって、良好な生産効率をもって、より高い信頼性を有する積層セラミック電子部品を得るためには、印刷塗膜の表面の平滑性をできるだけ良好にする必要がある。そこで、グラビア印刷後の塗膜の形態と導電性ペーストの流体特性とについて調査した結果、低ずり速度域での粘度上昇が印刷塗膜の表面状態に影響することがわかった。

【0058】印刷塗膜の表面を平滑にするためには、転写された導電性ペーストが十分にレベリングされる必要がある。しかし、導電性ペーストのフローカーブを観察すると、ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 未満の領域で急激に粘度が上昇するため、流動性が低下する。そのために、十分なレベリング効果が得られない。このような急激な粘度上昇は、前述したように、吸着層の相互作用により、導電性ペースト内でネットワーク構造体が形成されるためである。したがって、導電性ペーストのレベリング性を向上させるには、ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 未満の領域での粘度上昇を緩和させることによって、導電性ペーストの流動性を維持する必要がある。

【0059】そのため、ネットワーク構造体を形成する金属粉末表面上の吸着層間の相互作用を弱める必要がある。つまり、吸着層間の相互作用を弱めることによって、ネットワーク構造体の形成を抑制することができる。

【0060】しかしながら、吸着層間の相互作用が弱すぎると、低ずり速度域での導電性ペーストの粘度が低くなりすぎるため、比重の大きい金属粉末は沈降してしまう。そのため、導電性ペースト中にネットワーク構造体が形成されるずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ の領域での粘度変化をコントロールする必要がある。ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ 以下の非常に低いずり速度域では、粘度の測定に限界があるため、この発明では、粘度変化を把握するための下限値として、 $0.02 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ を採用している。

【0061】すなわち、印刷塗膜の十分なレベリング効果を得るためには、ずり速度 $0.02 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ での粘度 $\eta_{0.02}$ は、ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ での粘度 $\eta_{0.1}$ を基準とした下式で表わされるチキソトロピー流体であることが必要である。

【0062】 $\eta_{0.1} \times 1.2 \leq \eta_{0.02} \leq \eta_{0.1} \times 3$
 $\eta_{0.1} \times 1.2 > \eta_{0.02}$ の場合、粘度上昇が小さいので、レベリング性は良好であるが、その反面、にじみや垂れの発生により、印刷塗膜の最外周部およびエッジ部の形状が乱れ、均質な印刷塗膜が得られず、内部導体膜における断線等の不具合の原因となる。

【0063】他方、 $\eta_{0.1} \times 3 < \eta_{0.02}$ の場合には、粘度上昇が大きいため、印刷塗膜の表面のレベリングが不十分であり、印刷塗膜において、十分な平滑化を実現することが困難になる。

【0064】したがって、平滑でありかつ良好な形状を有する印刷塗膜を得るためには、ずり速度 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ および $0.02 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ の各々における粘度が前記式で規定された関係を満たすことが必要である。

【0065】次に、前記式で規定された粘度変化を実現するための吸着層間の相互作用を弱め得る方策を検討した結果、導電性ペーストに含まれる樹脂成分として、エトキシ基含有率が49.6%以上のエチルセルロースを用いることが有効であることがわかった。これは、化学的に疎水性であり、物理的な立体障害となり得るエトキシ基の含有比率が高いことによって、吸着層間の距離を適度に保つことができるためである。

【0066】エトキシ基含有率が49.5%以下の場合、エトキシ基の化学的かつ物理的效果による吸着層間の相互作用を弱める効果が少ない。その結果、ずり速度 $0.02 \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$ における導電性ペーストの粘度上昇をコントロールして、印刷塗膜の平滑化を実現することが困難になる。なお、印刷適性に関しては、エトキシ基含有率に関係なく、樹脂成分としてエチルセルロースを用いると、良好な印刷性を得ることができる。

【0067】以上のように、この発明に係る導電性ペーストによれば、金属粉末表面へ均質に有機物成分を吸着させることにより、低ずり速度域での金属粉末の沈降防止を目的とした粘度確保と、印刷適性を満足させるための高ずり速度域での大きな粘度低下、および金属粉末の表面上の吸着層間の相互作用のコントロールによる印刷

塗膜の平滑性向上を併せて実現することができる。

【0068】この発明に係る導電性ペーストにおいて、金属粉末を含む固形成分の含有比率は、前述したように、30～70重量%とされる。この範囲で固形成分の比率を調整することにより、目的とする印刷塗膜厚みを安定して得ることができる。

【0069】固形成分の含有比率が30重量%未満の場合、印刷塗膜中の固形成分の密度、より特定的には、金属粉末の密度が低くなり過ぎる。その結果、図1に示した積層セラミックコンデンサ1について言えば、焼結時において内部導体膜4および5の断線などの不具合が生じ、内部導体膜4および5の有効面積にばらつきが生じ、安定した電気的特性を有する積層セラミックコンデンサ1を得ることができない。また、ずり速度0.1 (s⁻¹) において1 Pa・s以上の粘度を得ることが難しくなり、固形成分の主成分となる金属粉末の沈降による分散性の低下を引き起こす。

【0070】他方、固形成分の含有比率が70重量%を超えると、グラビア印刷時に版詰まりによる印刷塗膜厚みのばらつき等の不具合が多々発生する。

【0071】上述した固形成分は、金属粉末の他、セラミック粉末を含んでもよい。図1に示した積層セラミックコンデンサ1について言えば、導電性ペーストをもって形成された内部導体膜4および5と誘電体セラミック層3となるべきセラミックグリーンシートとを積層した構造を有する生の状態の積層体2を高温で焼成した場合、内部導体膜4および5となる導電性ペーストに含まれる金属粉末とセラミックグリーンシートに含まれるセラミックとの間で焼結温度に差があると、積層体2の内部に焼結収縮のずれによる応力が発生するため、積層体2において、剥がれやクラック等が発生する。固形成分にセラミック粉末を含ませることにより、これらの弊害を生じにくくすることができる。

【0072】固形成分に含まれる金属粉末としては、ニッケル、銅等の単金属からなる粉末、特にニッケル粉末を有利に用いることができる。銀やパラジウムなどの貴金属からなる金属粉末も用いることができるが、上述のように、単金属粉末を用いることにより、積層セラミックコンデンサ1のような積層セラミック電子部品をより安価に製造することが可能となる。

【0073】金属粉末の平均一次粒径は、0.5 μm以下であることが望ましい。今後、積層セラミックコンデンサ1のような積層セラミック電子部品に対しては、さらなる小型化かつ低背化が進むことが望まれている。そのため、積層セラミック電子部品に備える内部導体膜の厚みを可能な限り薄くすることが望ましく、このような内部導体膜の薄層化のためには、金属粉末の粒径を小さくする必要がある。金属粉末の平均一次粒径が0.5 μm以下とされると、上述のような内部導体膜の薄層化に十分対応することが可能になる。

【0074】他方、金属粉末の平均一次粒径が0.5 μmを超えると、内部導体膜の物理厚みを厚くせざるを得ず、薄層化の要求に十分に対応することが困難になる。ただし、金属粉末の平均一次粒径が0.5 μmを超えた場合においても、目的に応じた平均一次粒径を有する金属粉末を適宜用いることは可能であり、この発明によって得られる効果に変わりはない。

【0075】なお、金属粉末の粒径の下限については、特に規定はしない。積層セラミック電子部品の製造にあたって、セラミックとの同時焼成が可能な粒径であれば、この発明による効果が得られる。

【0076】この発明に係る導電性ペーストにおいて、前述したように、エトキシ基含有率が49.6%以上のエチルセルロース樹脂成分の含有比率は、1～10重量%とされる。

【0077】この樹脂成分の比率が1重量%未満であると、印刷塗膜の強度が十分でなく、密着不足やブロッキング不良による不具合が発生する。また、導電性ペースト中での固形成分に対する樹脂成分の存在量が少なくなるため、樹脂成分が金属粉末のような固形成分粉末に対して均質に吸着することが困難になる。その結果、分散性の低下や固形成分粉末の凝集を引き起こし、この発明によって得ようとする導電性ペーストの流体特性を実現することができない。

【0078】他方、樹脂成分の比率が10重量%より多くなると、導電性ペーストの粘度上昇のため、版詰まりによる印刷精度の低下、溶剤成分の乾燥性の低下などの不具合が発生する。また、積層セラミック電子部品を得るための生の積層体中の有機物量が増加するため、脱脂性の低下による構造欠陥等が発生して、積層セラミック電子部品の特性低下および歩留まりの低下を引き起こす。

【0079】用いられるエチルセルロース樹脂成分は、重量平均分子量が5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。重量平均分子量が5000未満であると、金属粉末のような固形成分粉末への吸着・離脱が短時間のサイクルで進行するため、固形成分粉末に対する吸着性が十分でなくなる。その結果、分散性の低下により、経時的に安定したペースト粘度を得ることができない。なお、この問題は、この発明に係る導電性ペーストにとっては、致命的な問題ではない。

【0080】この発明に係る導電性ペーストにおいて、分散剤の含有比率は、前述したように、0.05～5重量%とされる。分散剤の添加量は、直接、導電性ペーストの分散性に影響するため、固形成分の含有比率に応じて、上記の範囲内で使い分けられる。

【0081】分散剤の含有比率が0.05重量%未満の場合、金属粉末のような固形成分粉末の表面への分散剤の吸着量が十分でないため、分散性が低下して、固形成

分粉末の凝集により、印刷塗膜上の塊状物が増加して、積層セラミック電子部品の特性が低下する。

【0082】他方、分散剤の含有比率が5重量%より多いと、積層セラミック電子部品を得るための生の積層体中の有機物量が増加するため、脱脂性の低下による構造欠陥等が発生し、得られた積層セラミック電子部品の特性低下および歩留まり低下を引き起こす。

【0083】分散剤としては、高分子タイプのアニオン性分散剤または低分子タイプの脂肪酸系の分散剤を用いることができ、溶剤成分との相溶性のあるものを適宜選択して用いればよい。

【0084】アニオン性分散剤としては、代表例として、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、リン酸エステル含有樹脂、マレイン酸、スルホン酸含有樹脂、ポリオキシアルキレン、酸変性アミド樹脂等の単体、またはこれら複数のものの組み合わせからなる共重合体があり、重量平均分子量が4500以上の重合反応体であることが好ましい。

【0085】重量平均分子量が4500未満であると、固形成分粉末への吸着-離脱が短時間のサイクルで進行するため、固形成分粉末に対する吸着性が十分でなくなる。なお、この問題は、この発明に係る導電性ペーストにとって致命的な問題ではない。

【0086】脂肪酸系の分散剤としては、飽和、不飽和構造に関らず、代表例として、ステアリン酸、オレイン酸またはこれらいずれかの金属塩を適宜用いることができ、溶剤成分と相溶性のあるものを選択して用いればよい。

【0087】分散剤の、金属粉末のような固形成分粉末への吸着メカニズムは、酸-塩基相互作用によると考えられており、有機溶剤を用いた系では、非共有電子対の授受、つまりルイス論に基づく酸-塩基相互作用が支配的であると考えられる。一般的な吸着形態として、ループ・トレイン・テール構造が知られている。導電性ペーストのチキソトロピー性をコントロールする場合、分散剤の構造の中で固形成分粉末に吸着する官能基を基準にして、テール状に広がる側鎖構造を導入することにより、固形成分粉末同士の相互作用をコントロールすることが可能である。

【0088】たとえば、物理的には、側鎖部に鎖数の多いアルキル基等を導入することにより、その側鎖が立体障害となり、固形成分粉末同士の相互作用を弱めることができる。

【0089】また、化学的には、側鎖部に導入する官能基の水素結合性をコントロールすることにより、固形成分粉末同士の相互作用の程度をコントロールすることが可能である。

【0090】実際には、樹脂成分や分散剤について、上記の物理的作用および化学的作用の双方を考慮しながら

ら、固形成分粉末間の相互作用を適正にコントロールできるように、材料および含有比率が選ばれる。

【0091】一般に、ニッケルや銅などの金属粉末、あるいはセラミック粉末などの表面が反応性に富む無機酸化物粉末は、空気中の酸素および水分との反応により、その表面が酸化膜または水酸化膜で覆われた塩基性を示している。つまり、酸化膜または水酸化膜で覆われている固形成分粉末の表面に対して電子対授受による反応が活性となる有機物成分が存在する状態で、固形成分粉末の分散を行なうことにより、固形成分粉末の表面へ均質に有機物成分を吸着させることができる。

【0092】この発明に係る導電性ペーストに含まれる溶剤成分としては、たとえば、アルコール類、テルペン系、ケトン系、エーテル系、エステル系、炭化水素系、多価アルコール系等の溶剤を、単独または相溶性のあるものを複数組み合わせ、適宜用いることができる。なお、この溶剤成分は、導電性ペーストに含まれる樹脂成分および分散剤の双方を溶解するが、セラミックグリーンシート中の有機物成分を溶解しない性質を持つものが望ましい。

【0093】溶剤成分の沸点は、50℃以上かつ250℃未満であることが望ましい。沸点が50℃未満の場合、印刷時などに溶剤成分の蒸発が速過ぎるため、導電性ペーストの粘度上昇や固形成分の凝集により、安定した印刷適性が得られず、印刷等の作業性が大きく低下する。他方、溶剤成分の沸点が250℃以上であると、印刷塗膜の乾燥性が低くなり過ぎ、高速印刷に対応できなくなる。

【0094】前述したように、ずり速度による粘度変化が大きい流体特性を示す、この発明に係る導電性ペーストを得るためには、固形成分粉末の表面へ有機物の均質な吸着層を形成し、導電性ペーストの分散性を向上させる必要がある。

【0095】そのため、たとえば3本ロールを用いた分散方法が従来からあるが、固形成分と、樹脂成分および分散剤からなる有機成分と、溶剤成分とから構成されるミルベースの粘度が高いため、3本ロールによる分散方法では、分散剤等を固形成分粉末の表面へ均質に吸着させることが困難である。また、樹脂成分は、分散剤が固形成分粉末の表面に吸着することを阻害するという問題もある。そこで、分散剤を固形成分粉末の表面に予め吸着させた後に、樹脂成分を添加する方法も考えられる。しかし、この方法によっても、3本ロールを用いた分散方法の場合、固形成分、分散剤および溶剤成分のみでは、ミルベースの粘度が低いため、固形成分を十分に分散させることが困難であるという問題がある。

【0096】そこで、この発明においては、導電性ペーストを得るため、次のような製造方法が有利に用いられる。図2を参照して説明する。

【0097】まず、固形成分と分散剤と溶剤成分とを含

む第1ミルベース16が用意され、これらを混合および分散処理する1次工程17を実施して、第1スラリー18を得る。

【0098】次いで、第1スラリー18に樹脂成分と溶剤成分とを混合した第2ミルベース19を作製し、これらを分散処理する2次工程20を実施して、第2スラリー21を得る。

【0099】次に、第2スラリー21から1.0 μ m以上の塊状物を除去する、3次工程22を実施し、目的とする導電性ペーストを得ることができる。

【0100】得ようとする導電性ペーストにおいて要求されるペースト粘度、用いる金属粉末による分散性の違い等に応じて、上述した3次工程22の後、溶剤成分の一部を除去することによって、導電性ペースト中の溶剤比率を調整する、4次工程23が実施されてもよい。

【0101】たとえば、金属粉末として、凝集しやすいニッケル微粉末を用いた場合、ニッケル粉末の解砕性、ニッケル粉末表面への有機物成分の吸着、および再凝集防止による分散安定化を効率良く行なうため、ミルベースの分散は、より低粘度で行なった方が好ましく、このような場合には、4次工程23が実施される。

【0102】4次工程23を実施する場合には、1次ないし3次工程17、20および22での任意の過程で溶剤成分を予め過剰量添加しておくことにより、ミルベースの低粘度化が可能となる。また、スラリー18または21も低粘度となるため、3次工程22での塊状物除去の作業効率も向上し、加えて、微粉化された固形成分に対しても、十分な解砕および分散性を付与することが可能となる。

【0103】このように、4次工程23が実施される場合、この4次工程23では、導電性ペーストに含まれる溶剤成分の一部が除去されるが、溶剤成分が単一成分から構成される場合には、その一部、溶剤成分が複数成分から構成される場合には、その中で最も沸点が低い溶剤の一部または全部が除去される。

【0104】また、このような溶剤成分の除去方法としては、たとえば、加熱、減圧またはこれら双方を適用することができ、生産効率を考慮した場合、加熱および減圧の双方を併用することが好ましい。

【0105】過剰添加した溶剤成分は、4次工程23において、導電性ペーストから除去される。その際、導電性ペーストの粘度は、溶剤成分の除去量に応じて上昇するが、既に、金属粉末のような固形成分粉末へ有機物成分が均質に吸着しており、また、分散状態も安定化しているため、粘度が上昇しても、良好な分散性は維持されたままの状態に保たれることができる。

【0106】上述の図2に示した導電性ペーストの製造方法を採用すれば、1次工程17で、固形成分と分散剤とを分散処理することにより、分散剤の、固形成分粉末表面への吸着を効率良くかつ均質に行なうことができ

る。

【0107】1次工程17においては、まず、分散剤を固形成分粉末表面へ優先的に吸着させるため、ここで樹脂成分を添加する場合には、樹脂成分の添加量は、導電性ペーストの設計組成比における樹脂成分の総含有量の1/3以下とすることが好ましい。

【0108】このように、1次工程17において、固形成分粉末表面へ分散剤、場合によっては、さらに樹脂成分を効率良くかつ均質に吸着させるため、固形成分粉末表面を有機物成分により安定して覆うことができ、固形成分粉末間の相互作用による凝集を防止することができる。また、この均質な吸着層により、低ずり速度域で固形成分粉末の吸着層を介した構造体が形成されるため、低ずり速度域でのペースト粘度を上げることができる。

【0109】次に、2次工程20では、第1スラリー18に、樹脂成分を、溶剤成分とともに添加し、分散処理されるが、既に1次工程17において、固形成分粉末の表面に分散剤が吸着しているため、樹脂成分と固形成分との親和性は良好であり、固形成分粉末の表面にさらに安定した吸着層を形成することができる。

【0110】これら1次および2次工程17および20が、この発明に係る導電性ペーストの流体特性を左右する重要な過程であり、安定な吸着層の形成によって、固形成分粉末間の相互作用を弱めることができ、ずり速度による粘度変化率の比較的大きいチキソトロピー性を示す導電性ペーストを得ることができる。

【0111】1次および2次工程17および20の各々において実施される分散処理には、低粘度ミルベースの分散に適した分散機を適宜用いることができる。用い得る分散機としては、たとえば、インペラー分散機、ホモジナイザー分散機、ボット分散機、サンドミル分散機等が挙げられる。なお、一般には、1次工程17と2次工程20とにおいて、同一の分散機が用いられるが、分散させるべきミルベースの粘度、分散機の生産性および特性を考慮して、異なる分散機が用いられてもよい。

【0112】固形成分としては、金属粉末、その合金粉末、セラミック等の無機酸化物粉末というように、種々の粉末が用いられる可能性がある。このようなとき、それぞれの粉末について、最適な分散剤、スラリー組成、分散条件等が異なる場合がある。

【0113】上述のような場合、各粉末について、最適な分散剤、スラリー組成、分散条件等の下で分散処理して得られた複数のスラリーを混合することによって、第1スラリー18または第2スラリー21を得るようにしてもよく、また、複数の第2スラリー21から希釈溶剤を除去して、複数の中間ペーストを得た後に、これらを混合して、目的とする最終組成の導電性ペーストを得るようにしてもよい。

【0114】また、3次工程22では、前述したように、第2スラリー21中に存在する塊状物（印刷面に現

れる突起物)が除去される。この塊状物は、第2スラリー21中に含まれる固形成分粉末の未分散物、いずれかの工程において混入される異物、樹脂成分や分散剤などの有機物成分の不溶解物などからなることが、分析により判明している。このような塊状物を含んだ状態の導電性ペーストで内部導体膜を形成すると、薄層化が進む積層セラミック電子部品では、この塊状物がセラミックグリーンシートを貫き、得られた積層セラミック電子部品の信頼性および歩留まりを著しく低下させるという問題を引き起こすため、導電性ペーストの製造過程の中で除去しておく必要がある。

【0115】この3次工程22において塊状物を除去する前の第2スラリー21の粘度は、 $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下に調整しておくことが好ましい。ここでの粘度は、測定温度 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ および速度 $10 (\text{s}^{-1})$ の条件にて、回転式粘度測定機によって測定した粘度を示している。

【0116】第2スラリー21が $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超える粘度であると、細かなフィルタを通過させる際の差圧が大きくなるため、通常、汙過時間が長くなり、生産性を低下させる。第2スラリー21を低粘度化しておくことにより、塊状物除去工程としての3次工程22での汉過時間を短縮でき、生産効率を向上させることができる。

【0117】第2スラリー21の低粘度化は、第2スラリー21の加温または第2スラリー21への溶剤添加によって可能である。たとえば、4次工程23を実施しない場合には、第2スラリー21の加温を行なうことが好ましく、4次工程23を実施する場合には、第2スラリー21の加温および溶剤添加の一方または双方を適用することができる。また、前述したように、4次工程23を実施する場合には、塊状物除去工程としての3次工程22の前段階に限らず、1次工程17または2次工程20において、設計値より過剰量の溶剤をミルベース16または19へ添加しておくことによって、第2スラリー21の低粘度化を図ってもよい。

【0118】3次工程22において実施される第2スラリー21に含まれる塊状物除去は、目開きが導電性ペーストに含まれる金属粉末の平均一次粒径の2倍以上かつ $20 \mu\text{m}$ 以下であるフィルタを用いて、圧力 1.5 kg/cm^2 未満の加圧汉過によって行なうことが好ましい。

【0119】用いられるフィルタは、汉過精度の高いものであれば、どのような形状のものでもよい。カートリッジ式、カプセル式などのフィルタが、汉過精度および使用の容易さの点で適している。汉過時のスラリー流量および差圧については、特に限定しないが、使用するフィルタの設定耐圧以下で運転する必要がある。

【0120】汉過時の圧力が 1.5 kg/cm^2 以上と高く設定すると、汉過時間を短縮できるが、ゲル状の有

機物成分までもがフィルタを通過するため、汉過精度の点からも、できる限り、汉過圧力を低くした低差圧状態での使用が好ましい。この発明に係る導電性ペーストの製造方法では、低粘度スラリーの状態で汉過を行なうことができるので、 1.5 kg/cm^2 未満の加圧であっても、良好な生産効率をもってスラリーを汉過することができる。したがって、汉過圧力は、スラリー粘度によって適宜調整すればよい。

【0121】3次工程22において用いるフィルタの目開きについて、これが $20 \mu\text{m}$ を超えると、金属粉末の損失量は少なくなるが、粗粒が除去されないために、導電性ペースト中に塊状物が残存する。したがって、3次工程22での塊状物除去の目的が達成されない。

【0122】また、最も小さい塊状物を除去するためのフィルタには、導電性ペーストに含まれる金属粉末の平均一次粒径の2倍の目開きを有するフィルタを用いるのが効果的である。たとえば、平均一次粒径が $0.2 \mu\text{m}$ の金属粉末を用いる場合、目開きが $0.4 \mu\text{m}$ のフィルタを用いるのが効果的である。通常、金属粉末は、任意の幅の粒度分布をもっている。そのため、平均一次粒径と実質的に同じ目開きのフィルタでは、ほとんどの場合、金属成分の大部分が除去されてしまうため、好ましくない。

【0123】フィルタの種類としては、綿繊維やガラス繊維を巻き込んだ糸巻き式などのデプスタイプ、あるいはポリテトラフルオロエチレンのメンブレン式やポリプロピレンの不織布などを使用したサーフェスタイプのいずれでもよい。導電性ペーストの製造において使用される溶剤に対する耐性など考慮して、用いるべきフィルタの材質および構造を適宜選択すればよい。

【0124】汉過処理されるペースト中からゲル状樹脂のような変形する不純物を除去する場合には、糸巻き式などのデプスタイプのフィルタを使用することが好ましい。

【0125】また、たとえば積層セラミックコンデンサ1のように、誘電体セラミック層3となるべきセラミックグリーンシートの厚みが薄い状況において内部導体膜を形成するために用いられる導電性ペーストを製造する場合には、汉過精度の高いメンブレン式などのサーフェスタイプのフィルタを用いることが好ましい。また、糸巻き式などのデプスタイプおよびメンブレン式などのサーフェスタイプの各々のフィルタを組み合わせ使用することによっても、より高い汉過精度を達成できる。

【0126】このような精密フィルタによる汉過を行えば、ある程度の固形成分が除去されてしまう。通常、導電性ペーストは、固形成分の含有量により、印刷などによる膜形成時の塗布厚みを調整している。そのため、汉過の結果、固形成分の含有量が設計値より低下してしまうと、目的とする塗布厚みを得られないという問題が発生する。

【0127】そこで、汙過前のペースト中の固形成分含有量を設計値より高めに設定し、汙過による固形成分の損失を見越しておくことにより、得られた導電性ペーストの固形成分含有量のずれを防ぐことができる。

【0128】また、汙過による固形成分の損失がロット毎に変動する場合においても、通常の汙過による固形成分の損失量より3~4%程度高めに固形成分を添加しておき、汙過後において、目的とする固形成分含有量となるように、導電性ペーストに含まれる主溶剤を添加することによって、固形成分含有量を調整することも可能である。

【0129】塊状物除去のために、目開きが20 μ m以下の細かいフィルタを使用すると、固形成分粉末の凝集が強い場合や、不純物が多い場合には、フィルタに詰まりが発生し、フィルタの寿命が極端に落ちることがある。

【0130】このような問題を回避するためには、2段以上のフィルタを用いて、多段汙過を適用することが好ましい。このとき、多段のフィルタは互いに目開きが異なることが好ましい。そして、最終の目的とする汙過精度を与えるフィルタより前段に、目的とする汙過精度より粗めのフィルタを少なくとも1段配置するようにすれば、汙過効率が向上するとともに、固形成分の損失も最小限に抑制でき、また、最終段のフィルタの寿命を伸ばすこともできる。

【0131】フィルタへの第2スラリー21の液送法としては、ダイアフラムポンプ、バイキングポンプ、チューブポンプ、モノポンプなどのポンプによる液送や、圧縮空気、窒素ガスなどによるガス圧送などを適用することができ、フィルタの設定耐圧を超えない範囲で適宜選択すればよい。

【0132】以上のように、この発明に係る導電性ペーストの製造方法によれば、固形成分粉末表面へ均質に有機物成分を効率良く吸着させ、固形成分粉末を良好に分散させることができる。その結果、大きな速度依存性を示すチキソトロピー流体である、この発明に係る導電性ペーストを高品質でかつ安定的に製造することができる。

【0133】

【実験例】次に、この発明に従って実施した実験例について説明する。この実験例では、グラビア印刷用導電性ペーストを、積層セラミックコンデンサの内部導体膜を形成するために用いた。

【0134】まず、表1および表2に示すような試料1~26の各々に係る導電性ペーストを作製した。表1および表2ならびに後述する表3および表4において、試料番号に*が付されている試料は、この発明の範囲外のものである。

【0135】表1および表2を参照して、「比率」の各欄に記載された数値は、得られた導電性ペーストを10

0重量%としたときの各成分の重量割合を重量%で示したものである。

【0136】また、「固形成分1」の「成分」の欄にある右側の数値は、固形成分粉末として用いたニッケル粉末の平均一次粒径(μ m))を示している。

【0137】なお、「固形成分2」の「成分」の欄にある「誘電体粉末」は、BaTiO₃系誘電体セラミック粉末であり、この実験例では、0.2~0.4 μ mの平均一次粒径を有するものを用いた。

【0138】また、「樹脂成分」の「成分」の欄に示された「エチルセルロース」は、試料1~22および25では、重量平均分子量が10000~200000のエトキシ基含有率が49.6~53.0%のエチルセルロースであり、試料23~24では、重量平均分子量が10000~200000のエトキシ基含有率が49.5%以下のエチルセルロースである。

【0139】また、「分散剤」の「成分」の欄にある「変性ポリアクリル酸エステル」は、試料18を除いて、重量平均分子量が4500~200000であり、試料18についてのみ、重量平均分子量が3200である。また、「無水マレイン酸ポリスチレン共重合体」および「フタル酸エステル」は、いずれも、重量平均分子量が4500~200000である。

【0140】また、「ペースト製造方法」の欄に「1」とあるのは、次のような製造方法に従って、各試料に係る導電性ペーストを作製した。

【0141】すなわち、固形成分、分散剤、樹脂成分(全添加量に対して1/3程度)および溶剤成分を混合することによって、第1ミルベースを得て、これを玉石(5mm径)とともに容積1リットルの樹脂ボット中で調合した。この調合済みボットを一定回転速度で12時間回転させることによって、ボットミル分散処理を行ない、第1スラリーを得た。

【0142】次に、上記ボット中に、樹脂成分(残量)と溶剤成分とを予め混合しておいた有機ビヒクルを添加することによって、第2ミルベースを得て、さらに一定速度で12時間回転させることによって、ボットミル分散処理を行ない、第2スラリーを得た。

【0143】次に、第2スラリーを加温した状態でスラリー粘度が0.5Pa・s以下になるように調整した後、目開きが20 μ m、10 μ m、5 μ m、3 μ mおよび最終段に金属粉末(固形成分1)の平均一次粒径の2倍の目開きのメンブレン式フィルタを用いて、圧力1.2kg/cm²での汙過処理を行ない、各試料に係る導電性ペーストを得た。

【0144】他方、「ペースト製造方法」の欄に「2」とある試料については、次のような製造方法に従って、試料に係る導電性ペーストを製造した。

【0145】すなわち、固形成分、分散剤、樹脂成分(全添加量に対して1/3程度)および溶剤成分を混合

21

することによって、第1ミルペースを得て、これを玉石（5mm径）とともに容積1リットルの樹脂ポット中で調合した。この調合済みポットを一定回転速度で12時間回転させることによって、ポットミル分散処理を行ない、第1スラリーを得た。

【0146】次に、上記ポット中に、樹脂成分（残量）と溶剤成分とを予め混合しておいた有機ビヒクルを添加し、さらに、溶剤成分を添加することによって、スラリー粘度が0.5Pa・s以下となるように調整した第2ミルペースを得た後、これを一定回転速度で12時間回転させることによって、ポットミル分散処理を行ない、第2スラリーを得た。

【0147】次に、第2スラリーを加温した状態で、目開きが20 μ m、10 μ m、5 μ m、3 μ mおよび最終段に金属粉末（固形成分1）の平均一次粒径の2倍の目開きのメンブレン式フィルタを用いて、圧力1.2kg*

22

* /cm²での濾過処理を行ない、第3スラリーを得た。

【0148】次に、第3スラリーを、2×10⁻²MPaの減圧下で45℃に加熱して溶剤の一部を除去するように減圧蒸留して、試料に係る導電性ペーストを得た。

【0149】試料23については、固形成分、樹脂成分と溶剤成分とを予め混合した有機ビヒクル、および分散剤を、すべて一度に混合した後、ケーキミキサーで攪拌し、次いで、3本ロールで分散処理を行なって、導電性ペーストを作製したものである。

【0150】また、試料24～26については、固形成分、樹脂成分、分散剤および溶剤成分を、すべて一度に混合した後、ボールミルおよびアトライターを用いて、分散させ練り合わせて、各試料に係る導電性ペーストを作製したものである。

【0151】

【表1】

| 試料 番号 | 固形成分1 | | 固形成分2 | | 樹脂成分 | | 分散剤 | | 溶剤成分 | | ペースト 製造方法 |
|----------|--------|----|-------|-----|----------|------|---------------|-----|---------|----|--------------|
| | 成分 | 比率 | 成分 | 比率 | 成分 | 比率 | 成分 | 比率 | 成分 | 比率 | |
| 1 | Ni 0.1 | 50 | — | — | エチルセルローズ | 3.0 | 変性ポリアクリル酸エステル | 1.5 | トルエン/ | 残 | 1 |
| 2 | Ni 0.4 | 50 | — | — | (エキシ基 | 3.0 | | 1.5 | ターピネオール | 残 | |
| 3 | Ni 0.5 | 50 | — | — | 49.6%以上) | 5.0 | | 1.5 | | 残 | |
| 4 | Ni 0.8 | 50 | — | — | | 5.0 | | 1.5 | | 残 | |
| * 5 | Ni 0.2 | 20 | — | — | | 5.0 | | 1.5 | | 残 | |
| 6 | Ni 0.2 | 30 | — | — | | 5.0 | | 1.5 | | 残 | |
| 7 | Ni 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 5.0 | | 1.5 | | 残 | |
| 8 | Ni 0.2 | 65 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 5.0 | | 1.5 | | 残 | |
| * 9 | Ni 0.2 | 80 | — | — | | 5.0 | | 1.5 | | 残 | |
| * 10 | Ni 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 0.5 | | 1.5 | | 残 | |
| 11 | Ni 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 1.0 | | 1.5 | | 残 | |
| 12 | Ni 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 10.0 | | 1.5 | | 残 | |
| * 13 | Ni 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 13.0 | | 1.5 | | 残 | |
| * 14 | Ni 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 5.0 | | — | | 残 | |

【0152】

※ ※【表2】

| 試料 番号 | 固形成分1 | | | 固形成分2 | | | 樹脂成分 | | 分散剤 | | 溶剤成分 | | ペースト 製造方法 |
|----------|-------|-----|----|-------|-----|--------------------------------|------|---------------|------|------------------|-------------------|------|--------------|
| | 成分 | 比率 | | 成分 | 比率 | | 成分 | 比率 | 成分 | 比率 | 成分 | 比率 | |
| 15 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | エチルセルロース | 5.0 | 変性ポリアクリル酸エステル | 0.05 | トルエン/ タービネオール | 残 | 1 | |
| 16 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | (エトキシ基 | 5.0 | | 5.0 | | 残 | | |
| * 17 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | 49.6%以上) | 5.0 | | 8.0 | | 残 | | |
| 18 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 5.0 | | 1.5 | | 残 | | |
| 19 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 5.0 | | 1.5 | | オレイン酸 | | 残 |
| 20 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 5.0 | | 1.5 | | ステアリン酸 | | 残 |
| 21 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | | 3.0 | | 1.5 | | 無水マレイン酸ポリスチレン共重合体 | | 残 |
| 22 | Ni | 0.2 | 50 | — | — | | 3.0 | 変性ポリアクリル酸エステル | 1.5 | トルエン | 残 | 2 | |
| * 23 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | エチルセルロース | 3.0 | フタル酸エステル | 3.0 | タービネオール | 残 | 一括混合 | |
| * 24 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | (エトキシ基 49.5%以下) | 3.0 | | 3.0 | トルエン | 残 | | |
| * 25 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | エチルセルロース (エトキシ基 49.6%以上) | 3.0 | | 3.0 | | 残 | | |
| * 26 | Ni | 0.2 | 50 | 誘電体粉末 | 5.0 | アクリル | 3.0 | | 3.0 | | 残 | | |

【0153】次に、表1および表2に示した各試料に係る導電性ペーストについて、表3および表4に示すような各項目についての評価を行なった。

【0154】より詳細には、各試料に係る導電性ペーストについて、 $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ および $0.02 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ のずり速度が加わったときの粘度を、 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ の環境下で、ずり速度制御方式の回転式粘度測定機により測定した。その結果が、表3および表4の「粘度」の欄に示されている。

【0155】また、上述の「粘度」の測定結果から、粘度変化を、

$$\text{粘度変化} = \left(\text{ずり速度 } 0.02 \cdot \text{s}^{-1} \text{ での粘度 } \eta_{0.02} \right) / \left(\text{ずり速度 } 0.1 \cdot \text{s}^{-1} \text{ での粘度 } \eta_{0.1} \right)$$

の式に基づいて求めた。その結果が、表3および表4の「粘度変化」の欄に示されている。

【0156】また、固形成分の沈降状態を確認するため、作製直後の導電性ペーストを試験管に詰め、静止状態のまま24時間放置した後、目視により固形成分粉末（ニッケル粉末）の沈降度合いを評価した。その結果が、表3および表4における「固形成分粉末の沈降」の欄に示され、「○」は、沈降が生じなかったことを示し、「×」は、沈降が生じたことを示している。

【0157】また、各試料に係る導電性ペーストのグラビア印刷適性について、次のように評価した。

【0158】まず、ポリエチレンテレフタレートからなるフィルム上に、厚み $5.0 \mu\text{m}$ 以下のセラミックグリーンシートを成形した。また、グラビア印刷には、市販の包装用材用途に用いられるグラビア印刷機を用い、グ*

* ラビア印刷用の版胴には、印刷面積中にチップパターンが数千個得られる形状のグラビア版を用いた。

20 【0159】次に、上述のセラミックグリーンシート上に、厚みが $1 \mu\text{m}$ となる所定の印刷条件を適用しながら、各試料に係る導電性ペーストを印刷した。

【0160】次に、上述の各試料に係る導電性ペーストの印刷によって形成された印刷塗膜の表面粗さを測定した。その結果、表3および表4において、「表面粗さ」の欄に示されている。なお、平均一次粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 以外の粒径を有するニッケル粉末を用いた試料1〜4については、表面粗さの測定を行なわなかった。

【0161】また、導電性ペーストを印刷したセラミックグリーンシートを100枚積層して、所定の条件で加圧した後、所定の寸法にカットし、積層セラミックコンデンサのための生の積層体を得た。次に、生の積層体を、所定の温度にて焼成し、さらに外部電極を焼き付けによって形成し、試料となる積層セラミックコンデンサを得た。

【0162】このようにして得られた各試料に係る積層セラミックコンデンサについて、所定の電圧を印加しながら絶縁抵抗を測定した。この絶縁抵抗の測定結果から、絶縁抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega$ 以下のものを不良と判定して、不良発生率を求めた。その結果が、表3および表4において、「絶縁抵抗不良発生率」の欄に示されている。

【0163】

【表3】

25

26

| 試料 番号 | 粘度(Pa·s) | | 粘度変化 $\eta_{0.02}/\eta_{0.1}$ | 固形成分粉末 の沈降 | 表面粗さ (μm) | 絶縁抵抗不良発生率 (%) | 判定 |
|----------|-------------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------|---------------------------|------------------|----|
| | $0.1\cdot\text{s}^{-1}$ | $0.02\cdot\text{s}^{-1}$ | | | | | |
| 1 | 6.4 | 9.0 | 1.4 | ○ | — | 0.5 | ○ |
| 2 | 5.1 | 10.7 | 2.1 | ○ | — | 0.0 | ○ |
| 3 | 4.5 | 8.1 | 1.8 | ○ | — | 0.8 | ○ |
| 4 | 5.4 | 14.6 | 2.7 | ○ | — | 0.3 | ○ |
| * 5 | 0.7 | 1.1 | 1.5 | × | 2.8 | 78.4 | × |
| 6 | 1.8 | 2.2 | 1.2 | ○ | 1.2 | 0.0 | ○ |
| 7 | 2.6 | 3.9 | 1.5 | ○ | 1.4 | 0.4 | ○ |
| 8 | 3.6 | 7.6 | 2.1 | ○ | 1.2 | 0.3 | ○ |
| * 9 | 25.1 | 72.8 | 2.9 | ○ | 3.1 | 77.8 | × |
| * 10 | 7.2 | 40.3 | 5.6 | × | 2.9 | 82.6 | × |
| 11 | 1.0 | 1.8 | 1.8 | ○ | 1.3 | 1.1 | ○ |
| 12 | 7.3 | 21.9 | 3.0 | ○ | 1.2 | 0.0 | ○ |
| * 13 | 10.4 | 29.1 | 2.8 | ○ | 2.1 | 65.2 | × |
| * 14 | 12.4 | 84.3 | 6.8 | ○ | 2.4 | 54.1 | × |

【0164】

* * 【表4】

| 試料 番号 | 粘度(Pa·s) | | 粘度変化 $\eta_{0.02}/\eta_{0.1}$ | 固形成分粉末 の沈降 | 表面粗さ (μm) | 絶縁抵抗不良発生率 (%) | 判定 |
|----------|-------------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------|---------------------------|------------------|----|
| | $0.1\cdot\text{s}^{-1}$ | $0.02\cdot\text{s}^{-1}$ | | | | | |
| 15 | 6.3 | 18.9 | 3.0 | ○ | 1.2 | 0.0 | ○ |
| 16 | 4.7 | 10.8 | 2.3 | ○ | 1.0 | 0.8 | ○ |
| * 17 | 4.1 | 6.2 | 1.5 | ○ | 1.3 | 1.2 | ○ |
| 18 | 5.4 | 15.7 | 2.9 | ○ | 1.4 | 4.5 | ○ |
| 19 | 3.8 | 7.2 | 1.9 | ○ | 1.2 | 0.8 | ○ |
| 20 | 4.1 | 9.8 | 2.4 | ○ | 1.3 | 0.1 | ○ |
| 21 | 4.5 | 9.0 | 2.0 | ○ | 1.3 | 1.1 | ○ |
| 22 | 3.7 | 8.5 | 2.3 | ○ | 1.1 | 0.0 | ○ |
| * 23 | 13.2 | 59.4 | 4.5 | ○ | 3.3 | 93.3 | × |
| * 24 | 6.5 | 23.4 | 3.6 | ○ | 1.9 | 21.9 | × |
| * 25 | 7.1 | 24.9 | 3.5 | ○ | 2.1 | 53.8 | × |
| * 26 | 0.7 | 3.2 | 4.5 | × | 2.8 | 92.2 | × |

【0165】表3および表4から明らかなように、この発明の範囲内にある導電性ペーストによれば、固形成分粉末の沈降が生じず、印刷塗膜の表面粗さが1.0～1.4 μm と平滑で許容範囲にあり、また、絶縁抵抗不良発生率が1.1%以下と低く、いずれも優れた結果が得られた。

【0166】これは、表1および表2に示すように、「ペースト製造方法」として、前述したような「1」または「2」の製造方法を採用し、それによって、導電性ペーストの分散性を優れたものとし、また、粘度変化 $\eta_{0.02}/\eta_{0.1}$ を、1.2～3の範囲内に入るようにして優れた印刷特性を与えるようにしたためである。

【0167】これらに対して、導電性ペーストの組成について、この発明の範囲外にある試料5、9、10、13、14および17では、「ペースト製造方法」として、「1」を採用したにも関わらず、表3および表4に示すように、粘度変化 $\eta_{0.02}/\eta_{0.1}$ が1.2～3の範囲※50

※から外れたり、金属粉末のような固形成分粉末の沈降が生じたりし、そのため、表面粗さが大きくなり、許容範囲から外れたり、絶縁抵抗不良発生率が高くなったりするといった不具合が確認された。

【0168】試料18は、分散剤として、重量平均分子量が4500未満の変性ポリアクリル酸エステルを用いたため、重量平均分子量が4500以上の変性ポリアクリル酸エステルを用いた場合と比較して、表面粗さおよび絶縁抵抗不良発生率がやや劣るが、実用上問題のないレベルである。

【0169】また、試料23～26は、前述したように、「ペースト製造方法」として「一括混合」を採用した比較例である。これら試料23～26では、表2に示すように、導電性ペーストの組成比率については、この発明の範囲内にある。

【0170】しかしながら、これら試料のうち、試料23、24および26では、樹脂成分として、エトキシ基

含有率が49.5%以下のエチルセルロースまたはアクリル樹脂を用いたので、粘度変化 $\eta_{0.02}/\eta_{0.1}$ がこの発明の範囲の上限である3を超え、 $0.02(s^{-1})$ といった低ずり速度域での粘度上昇を抑制することができなかった。そのため、表面粗さが大きく、また、絶縁抵抗不良発生率も高かった。

【0171】また、試料25は、樹脂成分としてエトキシ基含有率が49.6%以上のエチルセルロースを用いたが、ペースト製造方法として「一括混合」を採用したため、低ずり速度域での粘度上昇を抑制することができ

なかった。
【0172】なお、試料26については、ずり速度 $0.1(s^{-1})$ での粘度が $1Pa \cdot s$ 未満であり、金属粉末のような固形成分粉末の沈降が生じ、このことも、表面粗さおよび絶縁抵抗不良発生率が劣る結果となった原因であるとも考えられる。

【0173】以上の実験例では、固形成分1(金属粉末)としてニッケル粉末を用いたが、銅等の他の卑金属粉末についても、あるいは、銀、パラジウムなどの貴金属粉末を用いた場合についても、実質的に同様の結果が得られることが確認されている。

【0174】以上、この発明を、積層セラミックコンデンサの内部導体膜の形成に用いるグラビア印刷用導電性ペーストについて説明したが、この発明に係るグラビア印刷用導電性ペーストは、このような用途に限定されるものではなく、たとえば、多層セラミック基板等の積層セラミック電子部品に備える内部導体膜をグラビア印刷によって形成するための導電性ペーストとしても適用することができる。

【0175】

【発明の効果】以上のように、この発明に係るグラビア印刷用導電性ペーストによれば、ずり速度 0.1

(s^{-1}) での粘度が $1Pa \cdot s$ 以上であるチキソトロピー流体であるので、比較的低いずり速度域では金属粉末を含む固形成分の沈降を防止できる粘度を保持し、印刷時には導電性ペーストに加わる比較的高いずり速度で粘度低下し流動性を向上させることができるので、グラビア印刷において高速での安定した連続印刷性が得られ、良好な生産効率をもって、積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品を製造することができ

る。
【0176】また、この発明に係るグラビア印刷用導電性ペーストには、樹脂成分として、エトキシ基含有率が49.6%以上のエチルセルロースを用いているので、ずり速度 $0.1(s^{-1})$ での粘度を $\eta_{0.1}$ としたとき、ずり速度 $0.02(s^{-1})$ での粘度 $\eta_{0.02}$ が、 $\eta_{0.1} \times 1.2 \leq \eta_{0.02} \leq \eta_{0.1} \times 3$ の式で表わされる条件を満たすようにでき、金属粉末の表面への有機成分による吸着層間の相互作用をコントロールして、 $0.02 \sim 0.1(s^{-1})$ のずり速度域での粘度上昇範囲をコントロー

ルすることができる。その結果、導電性ペーストのレベリング性が向上するため、平滑性に優れた印刷塗膜を得ることができ、薄層化かつ多層化に対応可能な内部導体膜をグラビア印刷により形成することができる。

【0177】この発明において、導電性ペーストに含まれる固形成分がセラミック粉末を含むと、積層セラミック電子部品のための生の積層体を焼成するとき、内部導体膜とセラミック層との収縮挙動の差による剥がれやクラック等の構造欠陥を生じにくくすることができる。

【0178】この発明に係る導電性ペーストにおいて、固形成分として含まれる金属粉末がニッケルのような卑金属を含む粉末である場合には、貴金属からなる粉末を用いる場合に比べて、導電性ペーストのコストないしは積層セラミック電子部品のコストを低減することができる。

【0179】導電性ペーストに含まれる金属粉末の平均一次粒径を $0.5\mu m$ 以下にすると、この導電性ペーストをもって形成される内部導体膜の薄層化および内部導体膜に沿って形成されるセラミック層の薄層化の要求に十分に対応することができる。

【0180】導電性ペーストに含まれるエチルセルロース樹脂成分の重量平均分子量が5000以上であると、固形成分粉末に対する樹脂成分の十分な吸着性をより確実に得ることができる。

【0181】導電性ペーストに含まれる分散剤がアニオン性分散剤を含む場合、このアニオン性分散剤が、重量平均分子量4500以上の重合反応体であるとき、固形成分粉末に対する分散剤の十分な吸着性をより確実に得ることができる。

【0182】また、この発明に係る導電性ペーストの製造方法によれば、固形成分と分散剤と溶剤成分とを含む第1ミルベースを混合および分散処理することによって、第1スラリーを得る、1次工程と、第1スラリーに樹脂成分と溶剤成分とを混合した第2ミルベースを分散処理することによって、第2スラリーを得る、2次工程と、第2スラリーから $1.0\mu m$ 以上の塊状物を除去する、3次工程とを実施するようにしているので、平均一次粒径が $0.5\mu m$ 以下の金属粉末であっても、このような金属粉末を含む固形成分粉末の表面に有機成分を効率良くかつ均質に吸着させることが容易となり、かつ良好な分散状態を得ることが容易となるので、前述したようなこの発明に係る特徴ある導電性ペーストを確実にかつ高い生産効率をもって製造することができる。

【0183】上述の3次工程の後、溶剤成分の一部を除去することによって、導電性ペースト中の溶剤比率を調整する、4次工程をさらに実施するようにすれば、1次ないし3次工程で過剰な溶剤成分を添加しておくことができ、そのため、各ミルベースの低粘度化が可能となる。したがって、1次および2次工程で実施される分散処理や3次工程で実施される塊状物除去工程の作業効率

を高めることができるとともに、これら分散処理および塊状物除去の効率を高めることができる。

【0184】3次工程において塊状物を除去する前の第2スラリーの粘度を、 $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下に調整しておく、塊状物除去を能率的に行なうことが可能となり、したがって、塊状物除去のために要する時間の短縮を図ることができる。

【0185】3次工程において、目開きが金属粉末の平均一次粒径の2倍以上かつ $20 \mu\text{m}$ 以下であるフィルタを用いると、塊状物を確実に除去しながら、金属粉末の損失量を少なく抑えることができる。

【0186】3次工程において、2段以上の多段濾過が適用されると、用いられるフィルタの寿命を伸ばすことができるのと同時に、より高い濾過精度を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係るグラビア印刷用導電性ペーストを用いて構成される積層セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図

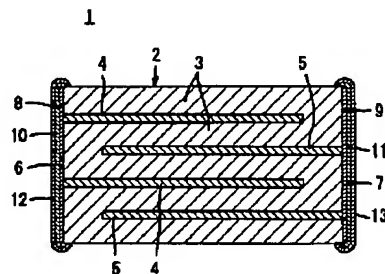
である。

【図2】この発明の一実施形態による導電性ペーストの製造方法に備える複数の工程を順次示すブロック図である。

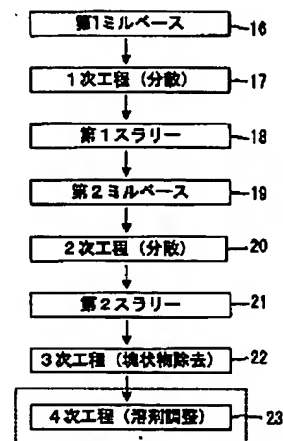
【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 積層体
- 3 誘電体セラミック層
- 4, 5 内部導体膜
- 8, 9 外部電極
- 16 第1ミルベース
- 17 1次工程
- 18 1次スラリー
- 19 第2ミルベース
- 20 2次工程
- 21 第2スラリー
- 22 3次工程
- 23 4次工程

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 昌禎
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AH01 AJ01
5G301 DA06 DA10 DA32 DA42 DD01

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the laminating ceramic electronic parts constituted by using for formation of the conductive paste suitable for gravure, its manufacture approach, and this conductive paste of the inner conductor film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The miniaturization of various electronic equipment progresses, for example, much more lamination and large capacity-ization are called for in the stacked type ceramic condenser so that it may be represented by the portable telephone in recent years. In order to realize lamination of a stacked type ceramic condenser, lamination with the same said of the inner conductor film used as the internal electrode for obtaining not only the thickness of the ceramic green sheet used in order to manufacture a stacked type ceramic condenser but electrostatic capacity is required. The same thing can say also about laminating ceramic electronic parts other than a stacked type ceramic condenser.

[0003] In order to form the inner conductor film, although printing using a conductive paste is applied, in order to carry out lamination of the inner conductor film, the pulverization of the metal powder contained in the conductive paste which smooth nature is wanted to be able to form a thin homogeneous printing paint film efficiently good, therefore is used for formation of the inner conductor film is usually progressing.

[0004] Moreover, the powder which consists of base metal, such as nickel and copper, is increasingly used as metal powder contained in a conductive paste for low-cost-izing.

[0005] Conventionally, generally screen-stencil is used as the formation approach of the inner conductor film by the conductive paste. However, according to the screen-stencil, baton time amount is long, and since productivity is low, efficient-ization of presswork is desired.

[0006] Therefore, the gravure proposed in JP,8-316090,A, JP,10-199331,A, and JP,10-335167,A as an approach of forming the inner conductor film efficiently at high speed and intaglio offset printing proposed by JP,9-237737,A and JP,2000-76930,A occur.

[0007] Unlike the conductive paste used in screen-stencil, the conductive paste used in above-mentioned gravure suppresses generating of thixotropy nature as much as possible in order to satisfy gravure fitness, and viscosity is hypoviscosity-ized like 1 or less Pa-s.

[0008] On the other hand, in intaglio offset printing, in order to enable it to realize good transition to an imprint object from an intaglio, it is the description to give thixotropy nature to the conductive paste used there in a very high field which viscosity calls 80 or more Pa-s.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In laminating ceramic electronic parts, when forming an internal electrode by gravure, it is required from a conductive paste that it should have the printability and distributed stability in high-speed printing.

[0010] In gravure, the paste with which the printing pattern part in a version was filled up is directly

imprinted on a printing hand-ed. So, by the high paste of viscosity, sufficient imprint nature is not obtained like the paste for screen-stencil, or the paste for intaglio offset printing mentioned above. That is, at the time of printing, a paste fully needs to flow, and the fluid characteristic serves as an important factor which influences a printability including imprint nature.

[0011] On the other hand, unlike the gravure ink in general publication or a package application, by the conductive paste, the metal powder used as an electric conduction component contains, and the content ratio is also high. Therefore, especially in the conductive paste with which viscosity was made low so that it might be suitable for gravure, there is a problem that metal powder sediments at the time of un-flowing.

[0012] In order to solve this problem, it is necessary to hold the viscosity of a conductive paste above to some extent at the time (field where a shear rate is low) of un-flowing [of a conductive paste]. In order to satisfy a printability on the other hand at the time of a flow of a conductive paste like [at the time of gravure] (field where a shear rate is high), it must be made for sufficient viscosity down to have to arise.

[0013] That is, in order to make it fill the above opposite requests, a conductive paste must be a thixotropy fluid with the large viscosity change by the shear rate.

[0014] Moreover, with the demand of the lamination to laminating ceramic electronic parts, as mentioned above, the pulverization of the metal powder which lamination with the same said of the inner conductor film is called for, therefore is contained in a conductive paste is progressing.

[0015] Usually, the irregularity as a trace of the printing pattern part of the gravure version remains in the front face of the printing paint film used as the inner conductor film formed of gravure despite some. The irregularity in the front face of this printing paint film has a bad influence on electrical characteristics and dependability of a product more as a ceramic green sheet becomes thin. For example, in the stacked type ceramic condenser with which the number of laminatings exceeds 300 layers, a comparatively big distortion arises inside the layered product in a raw condition by accumulating some irregularity. Consequently, this distortion may serve as internal stress and structure defects, such as interlaminar peeling and a crack, may occur in the layered product after sintering.

[0016] In order to raise the smooth nature of a printing paint film, it is necessary to raise the leveling nature of a conductive paste. In order to raise leveling nature, a viscosity rise in the low shear rate region as a fluid characteristic of a conductive paste must be controlled.

[0017] However, since it has structural viscosity in a low shear rate region when the conductive paste which was excellent in dispersibility using metal impalpable powder which the first [an average of] particle size calls 0.5 micrometers or less, for example is produced, it is in the inclination for the viscosity in a low shear rate region to rise. So, it is difficult to realize lamination of the inner conductor film, and smoothing of a printing paint film collectively.

[0018] Then, even if the purpose of this invention is the case where satisfy the both sides of sedimentation prevention of metal powder and gravure fitness, and metal impalpable powder is included, it is offering the conductive paste for gravures with which the smooth printing paint film which can respond to lamination is obtained.

[0019] Other purposes of this invention are offering the manufacture approach of the conductive paste for gravures the above conductive pastes' being manufactured where formed element powder like metal powder is distributed with the outstanding dispersibility.

[0020] The purpose of further others of this invention is offering the laminating ceramic electronic parts constituted by using for formation of the conductive paste mentioned above of the inner conductor film.

[0021]

[Means for Solving the Problem] This invention is first turned to the conductive paste used in order to form the inner conductor film in laminating ceramic electronic parts equipped with the inner conductor film prolonged in accordance with the specific interface between two or more ceramic layers and a ceramic layer by gravure.

[0022] In order that the conductive paste concerning this invention may solve the technical technical problem mentioned above, 30 - 70% of the weight of the formed element containing metal powder and 1

- 10% of the weight of ethoxy radical content 49.6% or more of ethyl cellulose resinous principle, 0.05 - 5% of the weight of a dispersant and the solvent component as the remainder are included, and it is the viscosity $\eta \leq 0.1$ in a shear rate $0.1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$. They are 1 or more Pa-s. And viscosity $\eta \leq 0.02$ in a shear rate $0.02 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ is characterized by being the thixotropy fluid which fulfills the conditions expressed with a bottom type.

[0023] The formed element mentioned above $\eta \leq 0.1 \times 1.2 \leq \eta \leq 0.02 \leq \eta \leq 0.1 \times 3$ may contain ceramic powder.

[0024] Moreover, as for metal powder, it is desirable that they are the powder containing base metal and the powder which contains nickel more specifically.

[0025] Moreover, as for metal powder, it is desirable that the first [an average of] particle size is 0.5 micrometers or less.

[0026] Moreover, as for an ethyl cellulose resinous principle, it is desirable that weight average molecular weight is 5000 or more.

[0027] Moreover, as for a dispersant, it is desirable that they are a fatty acid and the thing which contains stearin acid, oleic acid, or the metal salt of one of these more specifically.

[0028] It may replace with this and the dispersant may contain the anionic dispersant. In this case, an anionic dispersant is polymerization reagent and it is desirable that that weight average molecular weight is 4500 or more. What contains the monomer which has a carboxylic acid, a sulfonic acid, a phosphoric acid, or the neutralization salt of one of these as an anionic dispersant is used suitably.

[0029] This invention is turned also to the approach of manufacturing the above conductive pastes again.

[0030] The manufacture approach of the conductive paste concerning this invention In order to solve the technical technical problem mentioned above, the 1st mil base containing a formed element, a dispersant, and a solvent component mixing and by carrying out distributed processing It is characterized by having the primary process which obtains the 1st slurry, the secondary process which obtains the 2nd slurry by carrying out distributed processing of the 2nd mil base which mixed the resinous principle and the solvent component to the 1st slurry, and the 3rd process which removes a massive object 1.0 micrometers or more from the 2nd slurry.

[0031] You may have further the 4th process which adjusts the solvent ratio under conductive paste by removing a part of solvent component after the 3rd process mentioned above.

[0032] Moreover, the 4th process includes preferably the process which carries out evaporation removal of a part of solvent component with the application of either [at least] heating or reduced pressure.

[0033] Moreover, as for the viscosity of the 2nd slurry before removing a massive object in the 3rd process, it is desirable to be adjusted to 0.5 or less Pa-s.

[0034] Moreover, as for the 3rd process, it is desirable to include the process from which an opening removes a massive object using the filter which are the more than twice of the first [an average of] particle size of metal powder and 20 micrometers or less.

[0035] Moreover, the 3rd process is the pressure of 1.5 kg/cm^2 . It is desirable to include the process which removes a massive object by the pressure filtration of the following.

[0036] Moreover, in the 3rd process, two or more steps of multistage filtration is applied preferably.

[0037] In addition, in the 3rd process, when a filter is used, this filter may be a depth type or may be a surface type.

[0038] This invention is turned also to laminating ceramic electronic parts equipped with the inner conductor film prolonged in accordance with the specific interface between further two or more ceramic layers and a ceramic layer. The laminating ceramic electronic parts concerning this invention are characterized by the above-mentioned inner conductor film consisting of a sintered compact which calcinated the conductive paste concerning this invention that was mentioned above, and was obtained.

[0039] These laminating ceramic electronic parts are preferably applied to a stacked type ceramic condenser. In this case, in order to arrange the inner conductor film so that electrostatic capacity may be obtained through a ceramic layer, to be further formed on the outside surface of the layered product constituted by laminating ceramic electronic parts having two or more ceramic layers and to take out

electrostatic capacity, it has the external electrode electrically connected to the specific thing of the inner conductor film.

[0040]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the sectional view showing in illustration the stacked type ceramic condenser 1 as an example of the laminating ceramic electronic parts constituted using the conductive paste for gravures concerning this invention.

[0041] The stacked type ceramic condenser 1 is equipped with the layered product 2. The layered product 2 is equipped with two or more inner conductor film 4 and 5 formed in accordance with two or more specific interfaces between two or more dielectric ceramic layers 3 by which a laminating is carried out, and two or more dielectric ceramic layers 3, respectively.

[0042] It is formed so that even the outside surface of a layered product 2 may be reached, but the inner conductor film 4 and 5 is arranged by turns so that electrostatic capacity may be obtained for the inner conductor film 4 pulled out by even one end face 6 of a layered product 2, and the inner conductor film 5 pulled out by even the other-end side 7 through the dielectric ceramic layer 3 in the interior of a layered product 2.

[0043] In order to take out above-mentioned electrostatic capacity, it is on the outside surface of a layered product 2, and on an end face 6 and 7, the external electrodes 8 and 9 are formed, respectively so that it may connect with the specific thing of the inner conductor film 4 and 5 electrically. Moreover, on the external electrode 8 and 9, it is it-formed and the 2nd [it] plating layer 12 and 13 which consists of solder, tin, etc. is further formed for the 1st plating layer 10 and 11 which consists of nickel, copper, etc. on it, respectively.

[0044] In such a laminating ceramic condenser 1, the inner conductor film 4 and 5 gives a conductive paste which is explained below at a detail by gravure on the ceramic green sheet which should serve as the dielectric ceramic layer 3, and consists of sintered compacts which calcinated this and were obtained.

[0045] 30 - 70% of the weight of the formed element in which a conductive paste contains metal powder, While being characterized by 1 - 10% of the weight of ethoxy radical content containing 49.6% or more of ethyl cellulose resinous principle, 0.05 - 5% of the weight of a dispersant, and the solvent component as the remainder Viscosity $\eta_{0.1}$ in a shear rate 0.1 (s-1) They are 1 or more Pa-s. And viscosity $\eta_{0.02}$ in a shear rate 0.02 (s-1) is characterized by being the thixotropy fluid which fulfills the conditions expressed with the formula of $\eta_{0.1} \times 1.2 \leq \eta_{0.02} \leq \eta_{0.1} \times 3$.

[0046] In addition, the viscosity of a conductive paste shows the viscosity which the measurement method measured with the rotating type measurement-of-viscosity machine by the shear rate control system in the measurement temperature of 25 \pm 5 degrees C. The viscosity in the shear rate of arbitration can be measured by using this measuring device.

[0047] By forming the inner conductor film with which laminating ceramic electronic parts like the inner conductor film 4 and 5 in the stacked type ceramic condenser 1 shown in drawing 1 are equipped by gravure using such a conductive paste, it can have good productive efficiency and laminating ceramic electronic parts like a stacked type ceramic condenser 1 can be manufactured.

[0048] Viscosity $\eta_{0.1}$ in a low shear rate region which is called shear rate 0.1 (s-1) of a conductive paste as mentioned above By considering as 1 or more Pa-s, sedimentation of formed element powder like metal powder can be prevented. Moreover, since this conductive paste is a thixotropy fluid, sufficient viscosity down happens and it can acquire a good printability in the high shear rate region at the time of gravure.

[0049] Moreover, as a resinous principle, when ethoxy radical content uses 49.6% or more of ethyl cellulose, a viscosity rise in the shear rate range below a shear rate 0.1 (s-1) can be controlled, and a printing paint film with the smooth front face which can respond to lamination and multilayering can be obtained.

[0050] The above-mentioned operation acquired with the conductive paste which relates to this invention below is explained more to a detail.

[0051] In a low shear rate, such as a shear rate 0.1 (s-1), since metal powder with large specific gravity

sediments when the viscosity of a conductive paste is low, phase splitting of the conductive paste is carried out. Moreover, if nickel powder with magnetism is used as metal powder, the more the first [an average of] particle size will become small, the interaction between nickel powder becomes strong and, the more it becomes easy to condense. Consequently, since the condensed powder forms a flocks object and sediments, the dispersibility of a conductive paste is spoiled.

[0052] Therefore, in the conductive paste containing impalpable powder, especially the nickel impalpable powder which is easy to condense, it is necessary to weaken the interaction between metal powder and to prevent condensation as metal powder. Moreover, coincidence is asked for the viscosity of 1 or more Pa-s with a shear rate 0.1 (s-1) from a conductive paste, in order to prevent sedimentation of the metal powder by the specific gravity difference.

[0053] In order to weaken the interaction between the metal powder which is electric conduction components and to raise dispersibility, it is effective to make organic substance components, such as a resinous principle and a dispersant, stick to homogeneity to metal powder. This homogeneous adsorption can be advantageously attained by the manufacture approach of the conductive paste mentioned later. By homogeneous adsorption of an organic substance component, the front face will be in the condition of having been covered by the adsorption layer by the organic substance, and each of metal powder will exist during a conductive paste. So, since each metal powder adjoins through an adsorption layer, it is hard to produce the condensation by the interaction between metal powder, and a flocks object is also hard to be formed.

[0054] Moreover, the conductive paste concerning this invention shows the property as a large thixotropy fluid of the viscosity change by the shear rate by forming the above homogeneous adsorption layers. The metal powder covered with the homogeneous adsorption layer forms the false network structure object through an adsorption layer by the chemical interaction of the organic substance component which forms the adsorption layer in a low shear rate region. Since a flow of metal powder is controlled by it, by it, the viscosity of a conductive paste rises greatly in a low shear rate region. Therefore, by formation of the false network structure object through an adsorption layer, and the viscosity rise accompanying it, the viscosity of 1 or more Pa-s can be held in the low shear rate region where a conductive paste does not flow, and sedimentation of metal powder can be prevented.

[0055] On the other hand, the network structure object formed as mentioned above in the low shear rate region is destroyed in the field in which a high shear rate is added like [at the time of gravure]. Since a network structure object is what consists of false association like the hydrogen bond between the functional groups of the organic substance component which forms the adsorption layer, if a certain stress more than fixed is added, this association will be cut simply. Thus, if a network structure object is destroyed, the metal powder covered with the adsorption layer can flow freely in the condition near the primary particle. Therefore, in a high shear rate region, since the viscosity down of a conductive paste arises sharply, a good printability is acquired and faults by version plugging, such as a poor imprint and a blur, do not occur.

[0056] Furthermore, in order to correspond to lamination and multilayering, the smooth nature of the front face which is extent which the internal distortion in a layered product does not generate is required from a printing paint film. As mentioned above, generally the trace of the printing pattern part of the gravure version exists in the front face of the printing paint film formed by gravure despite some. This trace is in the inclination to appear more notably, so that the viscosity of a conductive paste is high. For example, in a stacked type ceramic condenser, although this trace does not necessarily serve as a fatal defect which influences all the product properties, for the laminating ceramic electronic parts with which lamination and multilayering progress, it becomes the cause which makes the internal distortion of a layered product increase, and the dependability of the yield or a product is influenced greatly.

[0057] Therefore, it has good productive efficiency, and in order to obtain the laminating ceramic electronic parts which have higher dependability, it is necessary to make smooth nature of the front face of a printing paint film as good as possible. Then, as a result of investigating about the gestalt of the paint film after gravure, and the fluid characteristic of a conductive paste, it turned out that a viscosity rise in a low shear rate region influences the surface state of a printing paint film.

[0058] In order to make the front face of a printing paint film smooth, leveling of the imprinted conductive paste fully needs to be carried out. However, if the flow curve of a conductive paste is observed, since viscosity will rise rapidly in the field of under the shear rate 0.1 (s-1), a fluidity falls. Therefore, sufficient leveling effectiveness is not acquired. Such a rapid viscosity rise is because a network structure object is formed within a conductive paste of the interaction of an adsorption layer, as mentioned above. Therefore, in order to raise the leveling nature of a conductive paste, it is necessary to maintain the fluidity of a conductive paste by making a viscosity rise in the field of under the shear rate 0.1 (s-1) ease.

[0059] Therefore, it is necessary to weaken the interaction between the adsorption layers on the metal powder front face which forms a network structure object. That is, formation of a network structure object can be controlled by weakening the interaction between adsorption layers.

[0060] However, if the interaction between adsorption layers is too weak, since the viscosity of the conductive paste in a low shear rate region will become low too much, the metal powder with large specific gravity will sediment. Therefore, it is necessary to control viscosity change in the field of a shear rate 0.1 (s-1) in which a network structure object is formed during a conductive paste. In the very low shear rate region below a shear rate 0.1 (s-1), since a limitation is in measurement of viscosity, in this invention, 0.02 (s-1) has been adopted as a lower limit for grasping viscosity change.

[0061] That is, in order to acquire leveling effectiveness with a sufficient printing paint film, the viscosity η 0.02 in a shear rate 0.02 (s-1) is the viscosity η 0.1 in a shear rate 0.1 (s-1). It is required to be the thixotropy fluid expressed with the bottom type set criteria.

[0062] $\eta_{0.1} \times 1.2 \leq \eta_{0.02} \leq \eta_{0.1} \times 3$ Since the viscosity rise is small in the case of η 0.02, leveling nature is good, but on the other hand the configuration of the outermost periphery of a printing paint film and the edge section is not acquired for turbulence and a homogeneous printing paint film by generating of a blot or a lappet, but it causes faults, such as an open circuit in the inner conductor film.

[0063] On the other hand, in the case of $\eta_{0.1} \times 3 < \eta_{0.02}$, since the viscosity rise is large, leveling of the front face of a printing paint film is inadequate, and in a printing paint film, it becomes difficult to realize sufficient smoothing.

[0064] Therefore, in order to obtain the printing paint film which has a smooth and good configuration, it is required to fill the relation as which the viscosity in each of shear rates 0.1 (s-1) and 0.02 (s-1) was specified by said formula.

[0065] Next, as a result of working on the policy which can weaken the interaction between the adsorption layers for realizing viscosity change specified by said formula, it turned out that it is effective that ethoxy radical content uses 49.6% or more of ethyl cellulose as a resinous principle contained in a conductive paste. This is hydrophobicity chemically and is because the distance between adsorption layers can be kept moderate according to the content ratio of the ethoxy radical which can serve as physical steric hindrance being high.

[0066] When ethoxy radical content is 49.5% or less, there are little chemical and the effectiveness which weakens the interaction between the adsorption layers by physical effectiveness of an ethoxy radical. Consequently, it becomes difficult to control a viscosity rise of the conductive paste in shear rate 0.02-0.1 s-1, and to realize smoothing of a printing paint film. In addition, if ethyl cellulose is used as a resinous principle regardless of ethoxy radical content about a printability, good printing nature can be obtained.

[0067] As mentioned above, according to the conductive paste concerning this invention, the smooth disposition top of the printing paint film by control of the interaction between the adsorption layers on the big viscosity down in viscosity reservation aiming at sedimentation prevention of the metal powder in a low shear rate region and the high shear rate region for satisfying a printability and the front face of metal powder can be collectively realized by making homogeneity adsorb an organic substance component to a metal powder front face.

[0068] In the conductive paste concerning this invention, the content ratio of the formed element containing metal powder is made into 30 - 70 % of the weight, as mentioned above. By adjusting the

ratio of a formed element in this range, it is stabilized and the printing paint film thickness made into the purpose can be obtained.

[0069] When the content ratio of a formed element is less than 30 % of the weight, the consistency of metal powder becomes low too much at the consistency of the formed element in a printing paint film, and a twist specification target. Consequently, speaking of the stacked type ceramic condenser 1 shown in drawing 1, faults, such as an open circuit of the inner conductor film 4 and 5, arise at the time of sintering, and the stacked type ceramic condenser 1 which has the electrical characteristics which dispersion arose in the effective area of the inner conductor film 4 and 5, and were stabilized in it cannot be obtained. Moreover, the fall of the dispersibility by sedimentation of the metal powder with which it becomes difficult with which to obtain the viscosity of 1 or more Pa-s in a shear rate 0.1 (s-1), and it serves as a principal component of a formed element is caused.

[0070] On the other hand, if the content ratio of a formed element exceeds 70 % of the weight, faults, such as dispersion in the printing paint film thickness by version plugging, will occur plentifully at the time of gravure.

[0071] The formed element mentioned above may contain ceramic powder besides metal powder. When the layered product 2 of a raw condition which has the structure which carried out the laminating of the ceramic green sheet which should serve as the inner conductor film 4 and 5 formed with the conductive paste and the dielectric ceramic layer 3 speaking of the stacked type ceramic condenser 1 shown in drawing 1 is calcinated at an elevated temperature, If a difference is in sintering temperature between the metal powder contained in the conductive paste used as the inner conductor film 4 and 5, and the ceramic contained in a ceramic green sheet, since the stress by gap of sintering contraction inside a layered product 2 will occur, peeling, a crack, etc. occur in a layered product 2. These evils can be made hard to produce by including ceramic powder in a formed element.

[0072] As metal powder contained in a formed element, the powder which consists of base metal, such as nickel and copper, especially nickel powder can be used advantageously. Although the metal powder which consists of noble metals, such as silver and palladium, can also be used, it becomes possible by using base-metal powder to manufacture more cheaply laminating ceramic electronic parts like a stacked type ceramic condenser 1 as mentioned above.

[0073] As for the first [an average of] particle size of metal powder, it is desirable that it is 0.5 micrometers or less. From now on, to laminating ceramic electronic parts like a stacked type ceramic condenser 1, the further miniaturization and low back-ization will be wanted to progress. Therefore, it is desirable to make as thin as possible thickness of the inner conductor film with which laminating ceramic electronic parts are equipped, and in order to be the lamination of such inner conductor film, it is necessary to make particle size of metal powder small. If first [an average of] particle size of metal powder is set to 0.5 micrometers or less, it will become possible to correspond to the lamination of the above inner conductor film enough.

[0074] On the other hand, if the first [an average of] particle size of metal powder exceeds 0.5 micrometers, it will become difficult not to obtain a thick kink colander but to fully deal the physical thickness of the inner conductor film with the demand of lamination. However, when the first [an average of] particle size of metal powder exceeds 0.5 micrometers, it is possible to use suitably the metal powder which has the first [an average of] particle size according to the purpose, and there is no change in the effectiveness acquired by this invention.

[0075] In addition, especially a convention is not carried out about the minimum of the particle size of metal powder. In manufacture of laminating ceramic electronic parts, if it is the particle size in which coincidence baking with a ceramic is possible, the effectiveness by this invention will be acquired.

[0076] In the conductive paste concerning this invention, as mentioned above, as for the content ratio of 49.6% or more of ethyl cellulose resinous principle, ethoxy radical content is made into 1 - 10 % of the weight.

[0077] The reinforcement of a printing paint film is not enough in the ratio of this resinous principle being less than 1 % of the weight, and the fault by the lack of adhesion or poor blocking occurs. Moreover, since the abundance of the resinous principle to the formed element of a under [a conductive

paste] decreases, it becomes difficult for a resinous principle to stick to homogeneity to formed element powder like metal powder. Consequently, neither the fall of dispersibility nor condensation of formed element powder can be caused, and the fluid characteristic of the conductive paste which it is going to obtain by this invention cannot be realized.

[0078] On the other hand, if the ratio of a resinous principle increases more than 10 % of the weight, faults, such as a fall of the print quality by version plugging and a drying fall of a solvent component, will occur for a viscosity rise of a conductive paste. Moreover, since the amount of organic substance in a layered product raw [for obtaining laminating ceramic electronic parts] increases, the structure defect by the fall of cleaning nature etc. occurs, and the property fall of laminating ceramic electronic parts and the fall of the yield are caused.

[0079] As for the ethyl cellulose resinous principle used, it is desirable that weight average molecular weight is 5000 or more, and it is more desirable that it is 10000 or more. Since adsorption-balking to formed element powder like metal powder advances that weight average molecular weight is less than 5000 in a short-time cycle, adsorbent [over formed element powder] becomes less enough.

Consequently, the paste viscosity stabilized with time cannot be obtained by the fall of dispersibility. In addition, this problem is not a fatal problem for the conductive paste concerning this invention.

[0080] In the conductive paste concerning this invention, the content ratio of a dispersant is made into 0.05 - 5 % of the weight, as mentioned above. Since the addition of a dispersant influences the dispersibility of a conductive paste directly, it is properly used within the limits of the above according to the content ratio of a formed element.

[0081] When the content ratio of a dispersant is less than 0.05 % of the weight, since the amount of adsorption of the dispersant to the front face of formed element powder like metal powder is not enough, dispersibility falls, by condensation of formed element powder, the massive object on a printing paint film increases, and the property of laminating ceramic electronic parts falls.

[0082] On the other hand, if there are more content ratios of a dispersant than 5 % of the weight, since the amount of organic substance in a layered product raw [for obtaining laminating ceramic electronic parts] will increase, the structure defect by the fall of cleaning nature etc. occurs, and causes the property fall and yield fall of laminating ceramic electronic parts which were obtained.

[0083] What is necessary is to be able to use a macromolecule type anionic dispersant or the dispersant of a low-molecular type fatty-acid system, to choose a thing with compatibility with a solvent component suitably, and just to use it as a dispersant.

[0084] As an anionic dispersant, there is simple substances, such as polyacrylic acid, polyacrylic ester, polymethacrylic acid, polymethacrylic acid ester, phosphoric ester content resin, a maleic acid, sulfonic-acid content resin, polyoxyalkylene, and acid denaturation amide resin, or a copolymer which consists of combination of the thing of these plurality as an example of representation, and it is desirable that weight average molecular weight is 4500 or more polymerization reagents. *thixotropic agent*

[0085] Since adsorption-balking to formed element powder advances that weight average molecular weight is less than 4500 in a short-time cycle, adsorbent [over formed element powder] becomes less enough. In addition, this problem is not a problem fatal to the conductive paste concerning this invention.

[0086] What is necessary is to be able to use suitably stearin acid, oleic acid, or the metal salt of one of these for saturation and partial saturation structure, to choose a thing with a solvent component and compatibility as them as ***** and an example of representation, and just to use for them as a dispersant of a fatty-acid system.

[0087] It is thought that the adsorption mechanism to formed element powder like metal powder of a dispersant is based on an acid-base interaction, and it is thought by the system using an organic solvent that the acid-base interaction based on transfer of an unshared electron pair, i.e., the Lewis theory, is dominant. Loop-formation train tail structure is known as a general adsorption gestalt. When controlling the thixotropy nature of a conductive paste, it is possible to control the interaction of formed element powder by introducing the side-chain structure which spreads in the shape of a tail in the structure of a dispersant on the basis of the functional-group section which sticks to formed element powder.

[0088] For example, physically, by introducing an alkyl group with many chains etc. into the side-chain section, the side chain serves as steric hindrance, and the interaction of formed element powder can be weakened.

[0089] Moreover, it is possible to control extent of the interaction of formed element powder by controlling chemically the hydrogen bond nature of the functional group introduced into the side-chain section.

[0090] In fact, taking into consideration the both sides of the above-mentioned physical operation and a chemical operation about a resinous principle or a dispersant, an ingredient and a content ratio are chosen so that the interaction between formed element powder can be controlled proper.

[0091] Generally, the inorganic oxide powder with which front faces, such as metal powder, such as nickel and copper, or ceramic powder, are rich in reactivity shows the basicity with which the front face was covered by the oxide film or the hydroxylation film by the reaction with the oxygen in air, and moisture. That is, homogeneity can be made to adsorb an organic substance component to the front face of formed element powder by distributing formed element powder in the condition that the organic substance component from which the reaction by electron pair transfer serves as activity to the front face of the formed element powder covered by the oxide film or the hydroxylation film exists.

[0092] As a solvent component contained in the conductive paste concerning this invention, solvents, such as alcohols, a terpene system, a ketone system, an ether system, an ester system, a hydrocarbon system, and a polyhydric-alcohol system, can be used suitably, for example, combining independent or a thing with compatibility two or more. In addition, although this solvent component dissolves the both sides of the resinous principle contained in a conductive paste, and a dispersant, its thing with the property in which the organic substance component in a ceramic green sheet is not dissolved is desirable.

[0093] As for the boiling point of a solvent component, it is desirable that they are 50 degrees C or more and less than 250 degrees C. Since evaporation of a solvent component is too quick at the time of printing etc. when the boiling point is less than 50 degrees C, the stable printability is acquired by neither a viscosity rise of a conductive paste nor condensation of a formed element, but workability, such as printing, falls greatly by it. Drying [of a printing paint film] becomes it low that the boiling point of a solvent component is 250 degrees C or more too much, and it becomes impossible on the other hand, to correspond to high-speed printing.

[0094] As mentioned above, in order to obtain the conductive paste concerning this invention in which a fluid characteristic with the large viscosity change by the shear rate is shown, it is necessary to form the homogeneous adsorption layer of the organic substance in the front face of formed element powder, and to raise the dispersibility of a conductive paste.

[0095] Therefore, although there is the distributed approach using 3 rolls from the former, for example, since the viscosity of the mill base which consists of a formed element, an organic component which consists of a resinous principle and a dispersant, and a solvent component is high, it is difficult to make homogeneity adsorb a dispersant etc. to the front face of formed element powder by the distributed approach with 3 rolls. Moreover, a resinous principle also has the problem of checking a dispersant sticking to the front face of formed element powder. Then, after making a dispersant stick to the front face of formed element powder beforehand, how to add a resinous principle is also considered.

However, also by this approach, in the case of the distributed approach using 3 rolls, only of a formed element, a dispersant, and a solvent component, since the viscosity of the mill base is low, there is a problem that it is difficult to fully distribute a formed element.

[0096] Then, in this invention, in order to obtain a conductive paste, the following manufacture approaches are used advantageously. It explains with reference to drawing 2.

[0097] First, the 1st mil base 16 containing a formed element, a dispersant, and a solvent component is prepared, mixing and the primary process 17 which carries out distributed processing are carried out for these, and the 1st slurry 18 is obtained.

[0098] Subsequently, the 2nd mil base 19 which mixed the resinous principle and the solvent component to the 1st slurry 18 is produced, the secondary process 20 which carries out distributed processing of

these is carried out, and the 2nd slurry 21 is obtained.

[0099] Next, the 3rd process 22 which removes a massive object 1.0 micrometers or more from the 2nd slurry 21 can be carried out, and the conductive paste made into the purpose can be obtained.

[0100] According to the difference in the dispersibility by the paste viscosity demanded in the conductive paste which it is going to obtain, and the metal powder to be used etc., the 4th process 23 which adjusts the solvent ratio under conductive paste may be carried out by removing a part of solvent component after the 3rd process 22 mentioned above.

[0101]